



# Simulation numérique de l'hydratation et du développement des propriétés physiques et mécaniques d'une pâte de ciment afin de sélectionner de nouveaux ajouts minéraux

Christophe Bresciani

## ► To cite this version:

Christophe Bresciani. Simulation numérique de l'hydratation et du développement des propriétés physiques et mécaniques d'une pâte de ciment afin de sélectionner de nouveaux ajouts minéraux. Planète et Univers [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1605 . pastel-00005221

**HAL Id: pastel-00005221**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00005221>**

Submitted on 19 Jun 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## RESUME

La volonté de préservation de l'environnement est de plus en plus présente dans nos sociétés à travers le développement durable à tous les niveaux. Afin de s'inscrire dans cette démarche, les autorités soumettent les industries à une pression sans cesse croissante. Dans le cas de l'industrie cimentière, ce sont les émissions de CO<sub>2</sub> et la consommation des matières premières qui sont essentiellement visées afin de réduire l'impact sur l'environnement.

Le développement des ciments avec ajouts minéraux, le plus souvent issus de procédés industriels, constitue une voie de réduction de la quantité de clinker contenue dans le ciment portland et donc de diminution des émissions. De tels ciments existent déjà et utilisent entre autre des laitiers de haut fourneau, fumées de silice ou cendres volantes. Cependant les quantités de ces ajouts minéraux seront vraisemblablement insuffisantes à moyen terme.

Notre travail vise à mettre au point une méthodologie de développement des ciments avec ajouts minéraux plus basée sur une approche numérique qu'expérimentale afin de faire une première sélection d'ajouts potentiellement utilisables. Ainsi l'utilisation maximale d'outils informatiques et de la simulation en remplacement de l'expérimental qui constitue actuellement l'essentiel des études visant à développer de tels ciments, permet un gain de temps significatif notamment vis-à-vis des essais de durabilité.

La première partie a tout d'abord consisté à donner une réalité fonctionnelle à la méthodologie qui se décompose en trois étapes successives de tests pour la sélection de la pertinence d'un sous-produit industriel en tant qu'ajout dans un ciment. Chaque étape repose sur un logiciel, CHESS, VCCTL et HYTEC respectivement. Il a donc fallu adapter ces logiciels à leur utilisation dans le cadre de la méthodologie afin de pouvoir établir une synergie de fonctionnement entre eux.

Le travail s'est ensuite porté sur la validation pratique de la méthodologie en la confrontant à des résultats d'études expérimentales. Cette validation pratique s'est tout d'abord portée sur un CEM I puis sur des mélanges de ce ciment avec soit un laitier de hauts fourneaux, soit une cendre volante de lit fluidisé circulant (CVLFC).

Les résultats obtenus ont confirmé l'intérêt de l'approche en laissant toutefois entrevoir les limitations actuelles principalement dues aux outils informatiques.



## ABSTRACT

The desire to preserve the environment is becoming more and more important in our societies thanks to the so-called sustainable development. To follow this way of sustainable development, governments are putting the industries under an ever-increasing pressure. In the case of the cement industry, CO<sub>2</sub> emissions and consumption of raw materials are mainly referred to reduce its environmental impact. The development of cement with mineral additions, mostly resulting from industrial processes, is a way of reducing the amount of clinker in Portland cement and therefore decreasing emissions. Such cements already exist and use industrial by-products such as blast furnace slag, silica fume or fly ash. However the quantities of these by-products can be rapidly not important enough with respect to the demand. Thus our work aims at developing a methodology for development of cement with mineral additions.

The originality of our methodology relies on the use of numerical tools and simulation as a replacement of experimental works. The main interests of our approach are cost and time reduction for cement development. Indeed this latter can be very long especially with respect to durability studies.

The work reported had first consisted in giving the methodology a functional reality. This methodology was split in three successive steps with a specific program at each step : CHESS, VCCTL and HYTEC respectively. We also had to adapt those softwares to their use in the field of the methodology in order to establish a synergy of operation between them. This adaptation led us to perform significant modifications of the VCCTL source code in order to expand its capacity to take into account unknown additions.

The work was then focused on the practical validation of the methodology by its confrontation with the results of experimental studies. This practical validation was initially focused on an OPC and then on blends of OPC with either blast furnace slag or circulating fluidized bed fly ash (CVLFC).

The results achieved confirmed the interest of the approach but they were also letting foresee the current limitations mostly linked to the numerical tools.



## AVANT PROPOS

Ce travail de thèse a été financé par l'ATILH et a été réalisé au département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai en collaboration avec le Centre Géosciences de l'Ecole des Mines de Paris.

Une thèse est une aventure scientifique mais c'est aussi une aventure humaine, une modeste Odyssée faite de rencontres et de soutiens, parfois inattendus, qui permettent finalement au navire d'arriver à bon port. Je voudrais donc ici remercier tous les « compagnons » qui m'ont aidé à diriger la barque.

Lors de remerciements, il est difficile de concilier exhaustivité et originalité. A défaut d'originalité, je vais au moins essayer de faire preuve d'exhaustivité. On me pardonnera je l'espère le côté inventaire à la Prévert.

Je tiens tout d'abord à remercier Sabine Care et Eric Wirquin pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse.

Je remercie également Jean-Pierre Olivier de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Un grand merci à Denis Damidot qui a dirigé cette thèse. Je le remercie de la confiance et du soutien qu'il a su m'apporter jusqu'au bout.

Merci à Siham Kamali pour la gentillesse et l'aide dont elle a fait preuve dans son encadrement. Un très très grand merci à Georges Aouad pour toute l'aide et le soutien (et pour tout le reste) qu'il m'a lui aussi apportés jusqu'au bout.

Je remercie également Jan van der Lee pour son aide et ses conseils sur tout le volet dégradation et durabilité du travail de thèse.

Je tiens à remercier Angélique Vichot et Xavier Guillot de l'ATILH pour leur gentillesse et leur confiance.

Merci à Emmanuel Moudilou, Emmanuel Guillon, Pascal Vercoustre, Patricia Tuffe, Christophe Charron, Eric Brouard, Jacques Vecoven pour l'attention portée à ce projet et les

divers conseils apportés.

Je voudrais également remercier Jeffrey Bullard, Edward Garboczi, Dale Bentz, Chiara Ferraris et Nicos Martis et toute l'équipe du Building and Fire Research Laboratory du NIST pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée sur le VCCTL et pour l'excellent accueil qu'ils m'ont réservé au sein du laboratoire.

Je remercie bien-sûr tous les techniciens du département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai : Guillaume, Paul, Christophe, Michael et Dominique. Sans eux non plus, rien de tout cela n'aurait été possible.

Merci également à tout le reste de l'équipe du département Génie Civil et Environnemental pour leur aide, leur soutien et leur amitié au quotidien.

Merci aux autres doctorants pour leur aide et leur patience avec moi et mon caractère...

Un merci spécial à Dominique Vassiliadis pour toute la partie administrative de la fin de thèse.

Enfin merci à tous mes nouveaux collègues pour leur compréhension, leur soutien et même leur aide avec l'apport d'un regard neuf et extérieur sur toute la fin de la thèse.

Je voudrais maintenant remercier tous ceux qui, plus proches de moi, n'ont pas directement contribué à l'avancée du travail mais qui m'ont aidé à ne pas lâcher la barre.

Merci à Jean-Pierre pour les « coups de pieds aux fesses » lorsque cela était nécessaire. Merci aussi pour tout le reste.

Merci à Simone, Marie-Jeanne et au reste de la famille pour leur soutien indéfectible.

Merci à tous mes compagnons d'infortune Douaisiens qui m'ont maintes fois aidés à garder la tête hors de l'eau lorsque la noyade était proche et qui ont gardé près d'eux le Calimero que j'ai pu être parfois : Mathilde, François, Tudor, Stéphanie, Frédéric, Samira,



Samir, Chamil, Lee, Isabelle, Nadine, Julien et tous les autres trop nombreux pour les citer ici.  
Une spéciale dédicace toutefois à Guillaume et Gautier pour l'épisode Somain.

Je voudrais terminer ces remerciements en ayant une pensée pour José qui nous a quittés trop tôt. Merci à lui pour sa présence, sa disponibilité et sa bonne humeur qui ont su rendre le séjour à la Maison des Elèves de tous ceux qui l'ont connu inoubliable.



## TABLE DES MATIERES

Résumé .....	1
Abstract .....	3
Avant propos .....	5
Table des matières .....	9
Liste des figures .....	13
Liste des tableaux .....	23
Introduction .....	27
Conventions d'écriture .....	37
Partie I : Mise au point de la méthode sélection de nouveaux ajouts par simulation (SNAS);	
Choix des logiciels et adaptation de ces derniers .....	41
Introduction .....	43
CHAPITRE 1 Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory .....	49
1.1 Description et compréhension du VCCTL .....	50
1.1.1 Principe détaillé de fonctionnement .....	50
1.1.1.1 Présentation du VCCTL .....	50
1.1.1.2 Le module d'hydratation : CEMHYD3D .....	53
1.2 Amélioration du modèle standard .....	62
1.2.1 Evaluation du modèle à la lumière de la bibliographie .....	62
1.2.1.1 Les équations générales d'hydratation .....	63
1.2.2 Amélioration du modèle standard : les équations .....	66
1.2.2.1 Fonctionnement du VCCTL du point de vue informatique / Structure	
logicielle du VCCTL .....	67
1.2.2.2 L'implémentation du mécanisme d'hydratation dans CEMHYD3D / Travail	
de compréhension du code .....	68
1.2.2.3 Travail de modification du code à la lumière de la bibliographie .....	75
1.3 Ajout de fonctionnalités .....	92
1.3.1 Prise en compte de nouveaux ajouts ; Modèle d'hydratation générique .....	93
1.3.1.1 Le modèle d'hydratation des laitiers du NIST .....	93
1.3.1.2 Modèle d'hydratation générique développé .....	96
1.3.2 Prise en compte de la forme des grains des ajouts .....	105
1.3.2.1 Traitement des formes de grain dans le modèle du NIST .....	105

1.3.2.2	Modification du modèle pour le traitement des formes de grain .....	107
CHAPITRE 2	HYTEC.....	111
2.1	Le logiciel HYTEC .....	111
2.1.1	Principes algorithmiques .....	111
2.1.2	HYTEC du point de vue utilisateur.....	113
2.1.3	Passage de l'étape 2 à l'étape 3 : Le lien HYTEC-VCCTL.....	114
2.2	Choix des conditions pour l'étape 3 .....	116
Conclusion.....		119
Partie II : Mise en œuvre de la méthodologie : .....		121
Application a un laitier HF et une cendre volante de lit fluidisé circulant.....		121
Introduction .....		123
CHAPITRE 1	Application de la méthode sur le CEM I.....	125
1.1	Caractérisation du CEM I.....	125
1.1.1	Composition chimique .....	125
1.1.2	Minéralogie .....	127
1.1.3	Répartition granulaire.....	127
1.1.4	Autres caractéristiques physiques .....	128
1.2	Mise en œuvre de la méthodologie sur le CEM I.....	129
1.2.1	Première étape .....	129
1.2.2	Deuxième étape .....	132
1.2.2.1	Génération et hydratation des microstructures VCCTL.....	132
1.2.2.2	Pertinence de la simulation .....	139
1.2.3	Troisième étape .....	144
1.2.3.1	Résultats de la lixiviation en eau pure pendant 10 ans.....	146
1.2.3.2	Résultats de l'attaque sulfatique pendant 10 ans.....	149
CHAPITRE 2	Application de la méthodologie sur les deux ajouts.....	155
2.1	Bibliographie sur les ajouts .....	155
2.1.1	Laitiers H.F.....	156
2.1.2	Cendres volantes de lit fluidisé circulant (CVLFC).....	158
2.2	Caractérisation des ajouts.....	163
2.2.1	Composition chimique .....	163
2.2.2	Minéralogie .....	165
2.2.2.1	Minéralogie pour le laitier H.F.....	165
2.2.2.2	Minéralogie pour la CVLFC .....	165

2.2.3	Répartition granulaire.....	166
2.2.4	Morphologie des grains des ajouts .....	168
2.2.5	Autres caractéristiques physiques .....	172
2.3	Mise en œuvre de la méthode sur les deux ajouts .....	173
2.3.1	Première étape : Compatibilité chimique .....	173
2.3.1.1	Réactivité complète de l'ajout et du clinker .....	173
2.3.1.2	Réactivité partielle de l'ajout .....	177
2.3.1.3	Conclusion.....	188
2.3.2	Deuxième étape .....	189
2.3.2.1	Génération et hydratation des microstructures VCCTL.....	189
2.3.2.2	Pertinence de la simulation .....	212
2.3.3	Troisième étape .....	223
2.3.3.1	Utilisation des données numériques fournies par le VCCTL.....	223
2.3.3.2	Utilisation des données expérimentales en remplacement de certaines données issues du VCCTL .....	236
2.3.3.3	Conclusion.....	260
	Conclusion.....	261
	Conclusion générale et perspectives .....	269
	Références bibliographiques .....	275
	Annexes.....	283
1.1	Matériels et méthodes.....	283
1.1.1	Réalisation de liants incorporant les ajouts .....	283
1.1.2	Pâtes de ciment confectionnées pour l'étude .....	284
1.1.3	Protocole relatif aux analyses MEB et DRX.....	285
1.1.4	Protocole relatif aux analyses ATG .....	288
1.1.5	Protocole relatif aux essais mécaniques .....	288



## LISTE DES FIGURES

Figure 1 Principe schématique de la méthodologie en 3 étapes.....	29
Figure 2 Distribution de phases dans des mélanges ciment au laitier en fonction de la proportion de clinker par rapport au laitier [69].....	31
Figure 3 Changements de volumes des phases hydrates et de la solution de pore d'un ciment modèle hydraté avec un rapport sulfate fixé ( $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0.7$ ) en fonction des quantités de carbonates contenus (l'influence des substitutions mineures de carbonates dans les AFt n'est pas montrée)[70] .....	32
Figure 4 Gauche : Image MEB d'une microstructure de pâte de ciment. ; Droite : Coupe 2D d'une microstructure VCCTL 3D à la même résolution. [79]. .....	45
Figure 5 Schéma de principe des interactions entre les trois logiciels choisis.....	47
Figure 6 Schéma d'organisation du système VCCTL (d'après NIST).....	51
Figure 7 Menu principal du VCCTL.....	52
Figure 8 Formulaire de saisie de paramètres pour le processus d'hydratation du VCCTL.....	53
Figure 9 Schéma de fonctionnement général du module CEMHYD3D (Source NIST) .....	54
Figure 10 Exemple d'hydratation généré par le VCCTL version 4 (d'après Garboczi et al.) : A : PSD sans les particules de $1\mu\text{m}$ ; B : Distribution des phases du clinker ; C : Après 1 jour d'hydratation ; D : Après 28 jours d'hydratation .....	55
Figure 11 Comparaison d'une microstructure 3D de pâte de ciment générée par le VCCTL (à droite) avec une microstructure réelle de pâte de ciment obtenue par microtomographie par rayons X. Les parties en gris clair représentent les restants d'anhydre, les parties en blanc les hydrates et les parties en gris foncé représentent la porosité [84]......	56
Figure 12 Equations principales d'hydratation utilisées par CEMHYD3D (d'après Bentz 1995) .....	58
Figure 13 Règles d'interaction entre espèces dans CEMHYD3D (d'après Bentz 1995). Avec : Présence d'un astérisque (*) : Espèce diffusante, ETTR : ettringite, MONO : monosulfoaluminate, POZZ : matériau pouzzolanique, Gyp : gypse, col : collision, nuc : nucléation, dis : dissolution.....	59
Figure 14 Modèle de dissolution, diffusion/réaction implémenté par les automates cellulaires dans CEMHYD3D (d'après Bentz 1997) .....	61
Figure 15 Structure de fonctionnement informatique du VCCTL .....	68
Figure 16 Evolution des pourcentages volumiques de la phase $\text{C}_3\text{AH}_6$ en fonction du nombre	

de cycles d'hydratation pour différentes valeur du paramètre P.....	80
Figure 17 Evolution des pourcentages volumiques des phases hydrates issues de la consommation des aluminates en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour P=0.01 ..	81
Figure 18 Evolution des pourcentages volumiques des phases hydrates issues de la consommation des aluminates en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour C=3000	
Modèle modifié .....	82
Figure 19 Evolution des pourcentages volumiques des phases hydrates issues de la consommation des aluminates en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour C=10000	
Modèle modifié .....	83
Figure 20 Evolution des pourcentages volumiques des phases hydrates issues de la consommation des aluminates en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour C=2000	
Modèle modifié avec création d'une phase AFm riche en fer .....	86
Figure 21 Observation MEB ; Analyse Chimique RX ; CEM I 52.5 ; 3 mois hydratation .....	89
Figure 22 Observation MEB ; Analyse Chimique RX ; CEM I 52.5 ; 6.5 mois hydratation ..	89
Figure 23 Evolution des pourcentages volumiques des phases hydrates issues de la consommation des aluminates en fonction du nombre de cycles d'hydratation ; Gauche : Modèle modifié, Droite : Modèle du NIST .....	92
Figure 24 Schéma réactionnel pour le modèle laitier du VCCTL 5.....	95
Figure 25 Schéma Formulaire HTML de saisie des caractéristiques pour l'hydratation des laitiers dans le VCCTL 5.....	96
Figure 26 Schéma réactionnel pour le modèle modifié d'ajout simplifié.....	99
Figure 27 Formulaire HTML de saisie des caractéristiques pour l'hydratation d'un ajout dans le modèle modifié.....	100
Figure 28 Evolution du pourcentage volumique des hydrates principaux et des ajouts en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour les pâtes de ciment 1 et 2 .....	102
Figure 29 Evolution du pourcentage volumique des hydrates secondaires en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour les pâtes de ciment 1 et 2 .....	104
Figure 30 Modélisation 2D d'une forme d'agrégat ; d'après Garboczi (2002) .....	106
Figure 31 Coupes 2D de microstructures initiales de pâtes de ciment générées par le VCCTL 5 ; clinker (marron) 56 %, cendres volantes (gris foncé) 40 %, gypse (jaune) 4 % ; Gauche : formes sphériques, Droite : formes réelles.....	107
Figure 32 Coupe 2D de microstructure initiale de pâte de ciment générée par le modèle modifié ; mélange formes sphériques et réelles ; clinker (marron, bleu, blanc, gris clair) 56 %, cendres volantes (gris foncé) 40 %, gypse (jaune) 4 % .....	108



Figure 33 Coupe 2D des microstructures initiales de pâte de ciment générée par le modèle modifié ; clinker (marron) 56 %, cendres volantes (gris foncé) 40 %, gypse (jaune) 4 % ; Gauche : ellipsoïdes allongés pour le clinker et le gypse, sphères pour les cendres volantes ; Droite : sphères pour le clinker et le gypse, prismes droits type plaquette pour les cendres volantes.....	110
Figure 34 Diagramme de résolution utilisé par CHESS [66].....	112
Figure 35 Diagramme des actions consécutives réalisées par HYTEC sur un pas de temps [67] .....	113
Figure 36 Intervention des différentes composantes expérimentales dans la mise en œuvre de la méthodologie .....	123
Figure 37 Courbe granulométrique du CEM I de l'étude .....	128
Figure 38 Diagramme DRX ; pâte de ciment CEM I ; 90 jours.....	130
Figure 39 Courbe d'évolution de la perte de masse en fonction du temps mesurée pour le CEM I anhydre par analyse ATG.....	136
Figure 40 Courbe d'évolution de la perte de masse en fonction du temps pour la pâte de ciment CEM I âgée de 2 jours mesurée par analyse ATG .....	137
Figure 41 Détermination graphique du nombre de cycles d'hydratation du modèle VCCTL permettant d'obtenir la valeur de $\alpha$ mesurée expérimentalement à 2 jours.....	139
Figure 42 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre en fonction du temps dans la pâte de ciment CEM I ; Résultats numériques et expérimentaux.....	140
Figure 43 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers de CEM I ; Résultats numériques et expérimentaux .....	143
Figure 44 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H (I) ( $C/S = 1.1$ ), C-S-H (II) ( $C/S = 1.7$ ) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte de CEM I .....	146
Figure 45 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate de calcium hydraté, Monosulfoaluminate de calcium hydraté) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte de CEM I.....	147
Figure 46 Profil d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I .....	148
Figure 47 Profil d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I.....	148
Figure 48 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H (II) ( $C/S = 1.7$ ), C-S-H (I) ( $C/S = 1.1$ ) et gypse dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée	

avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I.....	149
Figure 49 Profil d'évolution des phases Hydrogrenat, Ettringite, Monosulfoaluminate de calcium hydraté, Monocarboaluminate de calcium hydraté, Calcite dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I	150
Figure 50 Profil d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I.....	152
Figure 51 Profil d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I .....	152
Figure 52 Image MEB de cendres volantes de centrale thermique (Source Surschiste).....	161
Figure 53 Image MEB de CVLFC (Source Surschiste).....	161
Figure 54 Distribution granulaire des trois produits (CEM I, laitier H.F., CVLFC) .....	167
Figure 55 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine.....	169
Figure 56 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine ; grain d'oxyde pur SiO <sub>2</sub> .....	169
Figure 57 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine ; grain d'alumino-silicate de potassium.....	170
Figure 58 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine ; grain d'anhydrite....	170
Figure 59 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine ; grain de magnésio-ferrite .....	171
Figure 60 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine ; grain hétérogène incluant plusieurs phases.....	171
Figure 61 Evolution du pourcentage volumique des différentes phases dans le système en fonction du taux de substitution en laitier H.F. dans le ciment ; Hydratation complète du laitier H.F. et du CEM I.....	174
Figure 62 Diagramme de diffraction réalisé sur une pâte de ciment issue d'un mélange à 20 % de laitier à une échéance de 90 jours.....	175
Figure 63 Evolution du pourcentage volumique des différentes phases dans le système en fonction du taux de substitution en CVLFC dans le ciment ; Hydratation complète de la CVLFC et du CEM I.....	176
Figure 64 Diagramme de diffraction d'une pâte de ciment issue d'un mélange à 20 % de CVLFC pour une échéance de 90 jours .....	177
Figure 65 Image MEB d'une surface polie de pâte de ciment issue d'un mélange à 30 % de laitier pour une échéance de 90 jours .....	179
Figure 66 Evolution du pourcentage volumique des phases C-S-H et Portlandite dans le	

système en fonction du taux de substitution en laitier H.F dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation du laitier H.F. (100, 25 et 10 %) .....	180
Figure 67 Evolution du pourcentage volumique des phases AFm, ettringite et hydrogrenat dans le système en fonction du taux de substitution en laitier H.F dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation du laitier H.F. (100, 25 et 10 %) .....	181
Figure 68 Evolution du pourcentage volumique de la phase hydrotalcite dans le système en fonction du taux de substitution en laitier H.F dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation du laitier H.F. (100, 25 et 10 %).....	182
Figure 69 Image MEB ; Cartographie élémentaire ; Pâte de ciment d'un mélange contenant 30 % de CVLFC ; échéance 90 jours .....	183
Figure 70 Evolution du pourcentage volumique des phases C-S-H et Portlandite dans le système en fonction du taux de substitution en CVLFC dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation de la CVLFC (100, 75 et 50 %).....	184
Figure 71 Evolution du pourcentage volumique des phases AFm, ettringite et hydrogrenat dans le système en fonction du taux de substitution en CVLFC dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation de la CVLFC (100, 75 et 50 %) .....	186
Figure 72 Evolution du pourcentage volumique de la phase hydrotalcite dans le système en fonction du taux de substitution en CVLFC dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation de la CVLFC (100, 75 et 50 %).....	187
Figure 73 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre dans la pâte de ciment pour différentes échéances ; mélanges contenant 20% d'ajout, CEM I (résultats expérimentaux) et 80% de la valeur du CEM I (calculée) ; Conditions de cure saturées .....	199
Figure 74 Evolution du rapport de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans le mélange à 20% d'ajout sur 80% de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans la pâte de ciment CEM I pour différentes échéances.....	201
Figure 75 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre en fonction du temps pour le CEM I et le mélange contenant 20% de CVLFC ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour le mélange à 20% de CVLFC, les résultats des simulations effectuées avec deux valeurs de réactivité sont représentés .....	202
Figure 76 Evolution du rapport de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans le mélange à 20% d'ajout sur 80% de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans la pâte de ciment CEM I en fonction du temps ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour le mélange à 20% de CVLFC, les résultats des simulations effectuées avec deux valeurs de réactivité sont représentés .....	204

Figure 77 Evolution du pourcentage de CVLFC qui a réagi pour la simulation effectuée sur le mélange à 20 % de CVLFC avec une réactivité de 2.....	205
Figure 78 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre en fonction du temps pour le CEM I et les mélanges contenant de la CVLFC ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour les résultats numériques une réactivité de 2 est choisie pour la CVLFC.	206
Figure 79 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre en fonction du temps pour le CEM I et le mélange contenant 20% de laitier H.F. ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour le mélange à 20% de laitier H.F., les résultats des simulations effectuées avec deux valeurs de réactivité sont représentés .....	208
Figure 80 Evolution du rapport de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans le mélange à 20% d'ajout sur 80% de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans la pâte de ciment CEM I en fonction du temps ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour le mélange à 20% de laitier H.F., les résultats des simulations effectuées avec deux valeurs de réactivité sont représentés .....	209
Figure 81 Evolution du pourcentage de laitier qui a réagi pour la simulation effectuée sur le mélange à 20 % de laitier avec une réactivité de 0.7 .....	210
Figure 82 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre en fonction du temps pour le CEM I et les mélanges contenant du laitier H.F. ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour les résultats numériques une réactivité de 0.7 est choisie pour le laitier H.F. ....	211
Figure 83 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression obtenues expérimentalement pour des mortiers ; valeurs pour les différents mélanges contenant de la CVLFC et le CEM I ; les écart-types associés à chaque résultat sont représentés.....	213
Figure 84 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression obtenues expérimentalement pour des mortiers ; valeurs pour les différents mélanges contenant du laitier H.F. et le CEM I ; les écart-types associés à chaque résultat sont représentés.....	214
Figure 85 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et le mélange contenant 20% de CVLFC ; Résultats numériques et expérimentaux.....	215
Figure 86 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et les mélanges contenant de la CVLFC ; Résultats expérimentaux .....	217

Figure 87 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et les mélanges contenant de la CVLFC ; Résultats numériques .....	217
Figure 88 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et le mélange contenant 20% de laitier H.F. ; Résultats numériques et expérimentaux.....	219
Figure 89 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et les mélanges contenant du laitier H.F. ; Résultats expérimentaux .....	221
Figure 90 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et les mélanges contenant du laitier H.F. ; Résultats numériques .....	221
Figure 91 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H(I), C-S-H(II) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier.....	225
Figure 92 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate, Hydrotalcite, Monosulfoaluminate, Calcite dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier.....	226
Figure 93 Profils d'évolution de la Portlandite dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue du mélange contenant 20 % de laitier et pâte issue du CEM I.....	227
Figure 94 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier et pâte issue du CEM I.....	228
Figure 95 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier et pâte issue du CEM I.....	229
Figure 96 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H(I), C-S-H(II) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC .....	231
Figure 97 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate, Hydrotalcite, Monosulfoaluminate, Calcite dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de	

CVLFC.....	232
Figure 98 Profils d'évolution de la Portlandite dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue de mélange contenant 20 % de CVLFC et pâte issue du CEM I .....	233
Figure 99 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC et pâte issue du CEM I .....	234
Figure 100 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC et pâte issue du CEM I .....	235
Figure 101 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H(I), C-S-H(II) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	239
Figure 102 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate, Hydrotalcite, Monosulfoaluminate dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	240
Figure 103 Profils d'évolution de la Portlandite dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue du mélange contenant 20 % de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	241
Figure 104 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	242
Figure 105 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	243
Figure 106 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H(I), C-S-H(II) et gypse dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion.....	244

Figure 107 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate de calcium hydraté, Hydrotalcite, Monosulfoaluminate de calcium hydraté, Calcite, Ettringite et Brucite dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion.....	245
Figure 108 Profils d'évolution de l'ettringite dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20 % de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	246
Figure 109 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20 % de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	247
Figure 110 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20 % de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion.....	248
Figure 111 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H(I), C-S-H(II) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	250
Figure 112 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate de calcium hydraté, et Monosulfoaluminate de calcium hydraté dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion ...	251
Figure 113 Profils d'évolution de la Portlandite dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue de mélange contenant 20 % de CVLFC et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	252
Figure 114 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	253
Figure 115 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour	

une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	254
Figure 116 Profil d'évolution des phases Portlandite et C-S-H(II) dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	255
Figure 117 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate de calcium hydraté, Monosulfoaluminate de calcium hydraté, Calcite et Ettringite dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion.....	256
Figure 118 Profils d'évolution de l'ettringite dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	257
Figure 119 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	258
Figure 120 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion ...	259
Figure 121 Arbre de décision associé à la première étape de la méthode SNAS.....	262
Figure 122 Arbre de décision associé à la deuxième étape de la méthode SNAS .....	264
Figure 123 Arbre de décision associé à la troisième étape de la méthode SNAS.....	266
Figure 124 Assemblage de microstructures 3D destiné à étudier la durabilité d'une pâte de ciment.....	272



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Comparaison des proportions volumiques prédites par le modèle de CEMHYD3D du NIST et par les calculs prédits par le modèle pour trois CEM I hydratés (d'après Kamali 2003 [12]).....	66
Tableau 2 Rapports Al/Si pour différentes phases de la pâte de ciment.....	88
Tableau 3 Valeurs numériques issues de la comparaison entre les simulations avec ajout et inerte et nécessaires au calcul de stœchiométrie .....	103
Tableau 4 Composition élémentaire du CEM I déterminée par analyse en Fluorescence X. ....	125
Tableau 5 Composition en oxydes pour le CEM I.....	126
Tableau 6 Résultats des analyses semi-quantitatives DRX Rietveld effectuées sur le CEM I ; les formules écrites en notation cimentière sont en gras .....	127
Tableau 7 Masse volumique et surface Blaine du CEM I de l'étude.....	128
Tableau 8 Composition du système calculé par CHESS pour le CEM I .....	129
Tableau 9 Composition chimique du ciment étudié par Lothenbach [85] ; Comparaison avec le CEM I de notre étude .....	131
Tableau 10 Concentrations molaires des hydrates obtenus pour les deux études.....	131
Tableau 11 Détermination de $w_n(\infty)$ à partir de la composition minéralogique du ciment CEM I et des valeurs théoriques d'eau liée produite pour les cinq phases majeures du ciment à hydratation complète .....	138
Tableau 12 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre dans la pâte de ciment CEM I pour différentes échéances .....	140
Tableau 13 Résistances mécaniques à la compression obtenues expérimentalement pour différentes échéances pour le CEM I de l'étude ; écart-types associés à chaque valeur.....	142
Tableau 14 Valeur de $\sigma_A$ déterminée pour le CEM I de l'étude par calibration avec la valeur expérimentale de la résistance mécanique à la compression à 28 jours.....	142
Tableau 15 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés des résistances mécaniques à la compression pour le CEM I à différentes échéances.....	143
Tableau 16 Résultats expérimentaux et numériques et écarts associés pour la porosité de pâtes de ciments de CEM I âgées de 2 et 28 jours ; Mesure expérimentale par porosimétrie au mercure.....	144
Tableau 17 Données d'entrée fournies à HYTEC pour les simulations sur le CEM I.....	145

Tableau 18 Coefficients de diffusion apparents des chlorures pour des pâtes de ciment CEM I déterminés par S. Caré [88].....	145
Tableau 19 Données caractéristiques des CVLFC communiquées par Surschiste .....	160
Tableau 20 Compositions chimiques des ajouts et du CEM I obtenues par analyse en Fluorescence X. Les fractions massiques pour chaque élément sont issues d'un calcul post-analytique destiné à réaliser un bouclage à 100%. Les éléments présents sous forme de traces pour les trois produits ne sont pas présentés. ....	163
Tableau 21 Compositions en oxydes des ajouts et du CEM I. Les oxydes présents sous forme de traces pour les trois produits ne sont pas présentés. ....	164
Tableau 22 Composition minéralogique du laitier H.F.....	165
Tableau 23 Composition minéralogique de la CVLFC.....	165
Tableau 24 Comparaison des résultats des analyses DRX de la CVLFC de l'étude avec ceux issus de la littérature .....	166
Tableau 25 Masse volumique, surface Blaine, surface BET pour les trois produits.....	172
Tableau 26 Composition molaire des phases anhydres pour les deux ajouts de l'étude.....	191
Tableau 27 Composition molaire de la phase hydrate du laitier .....	193
Tableau 28 Composantes du calcul de la masse volumique de la phase hydrate pour l'ajout laitier.....	193
Tableau 29 Calcul du pourcentage de quartz sur le total d'oxyde $\text{SiO}_2$ dans la CVLFC.....	194
Tableau 30 Composition molaire de la phase hydrate de la CVLFC.....	195
Tableau 31 Composantes du calcul de la masse volumique de la phase hydrate pour l'ajout CVLFC .....	196
Tableau 32 Résultats expérimentaux ; Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre dans la pâte de ciment pour différentes échéances ; mélanges contenant 20% d'ajout et CEM I et 80% de la valeur du CEM I (calculée) ; Conditions de cure saturées .....	198
Tableau 33 Evolution du rapport de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans le mélange à 20% d'ajout sur 80% de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans la pâte de ciment CEM I pour différentes échéances.....	200
Tableau 34 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre dans la pâte de ciment issue du mélange à 20 % de CVLFC pour différentes échéances ; Réactivité choisie pour le modèle égale à 2 .....	203
Tableau 35 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre dans la pâte de ciment issue du mélange à 20 % de CVLFC	

pour différentes échéances ; Réactivité choisie pour le modèle égale à 2 .....	208
Tableau 36 Résistances mécaniques à la compression obtenues expérimentalement pour des mortiers à différentes échéances ; valeurs pour les différents mélanges de l'étude ; les écart-types associés à chaque résultat sont représentés (E.T. = écart-type) .....	212
Tableau 37 Résultats de la calibration du préfacteur $\sigma_A$ pour les divers mélanges à l'aide des résultats expérimentaux de résistance mécanique à la compression de mortiers âgés de 28 jours .....	215
Tableau 38 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés des résistances mécaniques à la compression pour le CEM I et le mélange à 20 % de CVLFC à différentes échéances .....	216
Tableau 39 Ecart entre les valeurs expérimentales et numériques obtenues pour les résistances mécaniques à la compression pour les différents mélanges contenant de la CVLFC et le CEM I à différentes échéances .....	218
Tableau 40 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés des résistances mécaniques à la compression pour le CEM I et le mélange à 20 % de laitier H.F. à différentes échéances .....	220
Tableau 41 Ecart entre les valeurs expérimentales et numériques obtenues pour les résistances mécaniques à la compression pour les différents mélanges contenant du laitier H.F. et le CEM I à différentes échéances .....	222
Tableau 42 Résultats expérimentaux et numériques et écarts associés pour la porosité de pâtes de ciments de CEM I, de mélanges à 20 % d'ajout ; échéance 28 jours ; Mesure expérimentale par porosimétrie au mercure .....	223
Tableau 43 Données des systèmes fournis en paramètres d'entrée à HYTEC pour effectuer les simulations pour le mélange contenant 20 % de l'ajout laitier et le CEM I .....	224
Tableau 44 Données des systèmes fournis en paramètres d'entrée à HYTEC pour effectuer les simulations pour le mélange contenant 20 % de l'ajout CVLFC et le CEM I .....	230
Tableau 45 Valeurs expérimentales des coefficients de diffusion des chlorures pour des mortiers âgés de 28 jours ; Formulations à 20 % d'ajout et CEM I .....	237
Tableau 46 Données des systèmes fournis en paramètres d'entrée à HYTEC pour effectuer les simulations pour le mélange contenant 20 % de l'ajout laitier et le CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	238
Tableau 47 Données des systèmes fournis en paramètres d'entrée à HYTEC pour effectuer les simulations pour le mélange contenant 20 % de l'ajout CVLFC et le CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion .....	249



## INTRODUCTION

### CONTEXTE

Aujourd'hui plus que jamais, le développement durable est une préoccupation essentielle dans tous les secteurs d'activité et notamment dans celui de l'industrie cimentière. Dans cette dernière, la protection de l'environnement est un souci majeur et les efforts portent sur :

- la réduction des émissions de CO<sub>2</sub>,
- la préservation des matières premières.

Un moyen de réalisation de ces deux objectifs est de s'orienter de plus en plus vers la fabrication de ciments avec des ajouts minéraux dont certains peuvent être issus de sous-produits industriels en substitution partielle du clinker. De tels ciments existent déjà et sont normés [9]. En effet, les ciments avec des ajouts comme les laitiers de haut fourneau (H. F.), les cendres volantes ou les fumées de silice utilisées en substitution du clinker sont connus depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle. Ils constituent des exemples de valorisation réussie de sous-produits industriels. Au delà de leur simple réutilisation, les matériaux réalisés avec ces ciments avec ajouts présentent des caractéristiques spécifiques qui peuvent les rendre plus performants pour certaines applications. Néanmoins, deux points importants associés à ces ciments avec ajouts remettent en perspective la suffisance de l'état actuel :

- Le premier point est que les ressources des sous-produits sont limitées, comme par exemple le cas des laitiers HF en France, voire en diminution puisque d'autres secteurs eux aussi ont recours à ces constituants. Et ceci alors que l'industrie souhaite augmenter la production de ces ciments avec ajouts.
- Le second point est que le développement d'un nouveau ciment est long puisque uniquement basé sur l'expérimentation et particulièrement dans la détermination de la durabilité. Sur l'aspect relatif à la durabilité, on peut de plus constater qu'il existe beaucoup de travaux expérimentaux de laboratoire mais peu d'études complètes et particulièrement vis à vis de l'impact environnemental si les sous-produits contiennent des éléments chimiques potentiellement toxiques.

Afin de mener à bien une volonté de positionnement croissant, le développement de nouveaux produits dans des délais relativement courts s'impose. C'est exactement dans cette optique de développement de ciments avec de nouveaux ajouts minéraux que se situe le contexte de la thèse. Cependant, plus que la mise au point d'un nouveau type particulier de ciment avec ajout, c'est la mise au point d'une méthodologie de développement des ciments avec ajouts minéraux qui est élaborée. Essentiellement basée sur la simulation numérique, cette méthodologie doit permettre d'évaluer rapidement le potentiel d'un sous-produit comme constituant du ciment afin de faire ensuite des campagnes expérimentales de validation uniquement sur les sous-produits les plus prometteurs. Cette approche numérique initiale requiert toutefois des données expérimentales utilisées comme données d'entrée dans les simulations, tout en restant en quantité limitée.

Les résultats des simulations numériques peuvent ensuite être incorporés dans un outil d'aide à la décision qui permet de différencier les différents ajouts en fonction de critères choisis par l'utilisateur.

## **METHODOLOGIE**

La méthodologie développée est appelée « méthode de sélection de nouveaux ajouts par simulation » ou en abrégé méthode « SNAS ». Elle est basée sur trois étapes successives (Figure 1).

La première consiste à estimer la compatibilité chimique du sous-produit ajouté avec les phases contenues dans une pâte de ciment Portland. Il convient de savoir si de nouvelles phases minérales seront formées et si les phases du ciment restent ou non stables dans ce nouveau système chimique. La deuxième étape permet d'étudier l'impact de l'ajout sur la microstructure résultante et ainsi son effet sur certaines propriétés physiques de la pâte de ciment telles que le temps de prise, le module élastique et la diffusivité d'ions. Le changement d'échelle au niveau mortier et béton est possible à travers des relations empiriques permettant notamment d'estimer la résistance mécanique à la compression. Ces relations empiriques ont été établies pour des ciments Portland sans ajouts, dont il conviendra de vérifier leur validité en présence d'ajouts. La troisième étape consiste à étudier la durabilité de la pâte de ciment à base du nouvel ajout dans divers environnements. Deux cas ont été choisis : d'une part, la lixiviation par l'eau pure, cas bien documenté aussi bien d'un point de vue expérimental que

numérique et d'autre part, une attaque sulfatique par une solution saturée en sulfate de calcium qui représente un cas classique d'attaque.

Méthode basée sur des approches **numériques physico-chimiques et mécaniques** pour répondre aux questions suivantes :

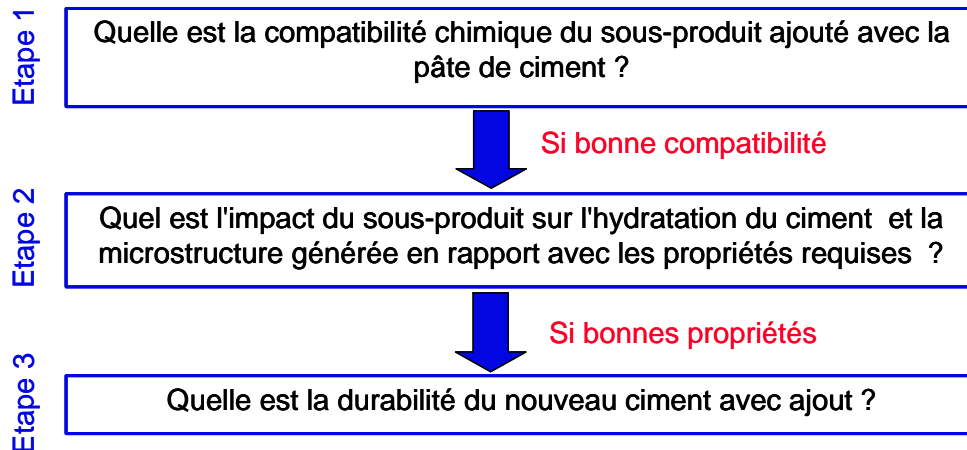


Figure 1 Principe schématique de la méthodologie en 3 étapes

### Première étape : Compatibilité chimique de l'ajout

Afin d'étudier la compatibilité chimique de l'ajout avec la pâte de ciment portland, il est nécessaire de bien connaître la chimie et la minéralogie du sous-produit minéral choisi comme ajout. La compatibilité chimique est étudiée par une approche thermodynamique permettant de déterminer les phases les plus stables à l'équilibre (réaction d'hydratation complète ou non) en fonction de la quantité de sous-produits par rapport au clinker. Cette étude consiste à répondre à deux questions principales qui sont :

- Les constituants contenus dans le sous-produit ajouté sont-ils stables thermodynamiquement dans la pâte de ciment composée de ses cinq principales phases qui sont C-S-H, CH, AFt, AFm et hydrogrenats ?
- Si les constituants ne sont pas stables et réagissent, quelles seront les nouvelles phases formées et notamment, le C-S-H restera-t-il une phase stable ?

L'objectif de cette méthode est de pouvoir tracer des diagrammes qui présentent l'évolution des différentes phases dans la pâte de ciment en fonction du pourcentage d'ajout présent. Pour obtenir ces diagrammes, on se place, pour chaque pourcentage de mélange et pour chaque ajout, à l'équilibre. Cet état d'équilibre peut être celui obtenu pour un taux

d'hydratation du ciment de 1 ou inférieur. Pour pouvoir atteindre cet état théorique, il faut donc supposer que les phases anhydres présentent initialement dans le ciment ont été dissoutes totalement ou partiellement (dans le cas d'un taux d'hydratation inférieur à 1) et que la composition du système à l'équilibre correspond à la précipitation des phases les plus stables issues des différents éléments générés par la dissolution des phases anhydres initiales.

Ces calculs sont faits en utilisant un code géochimique disposant d'une base de données thermodynamiques qui va déterminer cet état d'équilibre. L'état initial sera composé de tous les éléments dissous issus des phases anhydres. Les quantités de ces éléments pourront être, par exemple, déterminées à partir de la composition chimique en oxyde du mélange initial de ciment. Pour ce qui est de la concentration de ces éléments, elle sera déterminée à partir du rapport E/C de la pâte de ciment que l'on veut simuler. L'état final est le pourcentage des différentes phases à l'équilibre.

Les résultats attendus sont susceptibles d'être différents des résultats réels de l'hydratation du ciment considéré. En effet, du fait de l'approche purement thermodynamique, les phases métastables ne seront pas considérées. Cependant, une telle approche permet de conférer une valeur discriminante à cette première étape de la méthodologie en donnant une idée sur les phases formées.

A titre d'illustration, deux exemples de diagrammes de ce type sont fournis. Le premier (Figure 2) est issu d'une étude de MacPhee et al. [69] sur des ciments issus de mélanges clinker/laitier H. F. Il présente l'évolution des quantités molaires de différentes phases dans la pâte de ciment en fonction de la quantité de laitier présente dans le mélange cimentaire. Sur la Figure 2, on observe un effet notable de la substitution en laitier sur la distribution des différentes phases. On voit notamment, comme effet principal, que la diminution du pourcentage de clinker entraîne une augmentation de la phase C-S-H et une diminution de la Portlandite qui est corrélée à l'augmentation de C-S-H. Ceci est dû à la réaction pouzzolanique qui consomme la Portlandite au profit du C-S-H. Une fois toute la Portlandite consommée, l'augmentation de C-S-H suit une augmentation plus faible avec l'augmentation du taux de substitution en laitier.



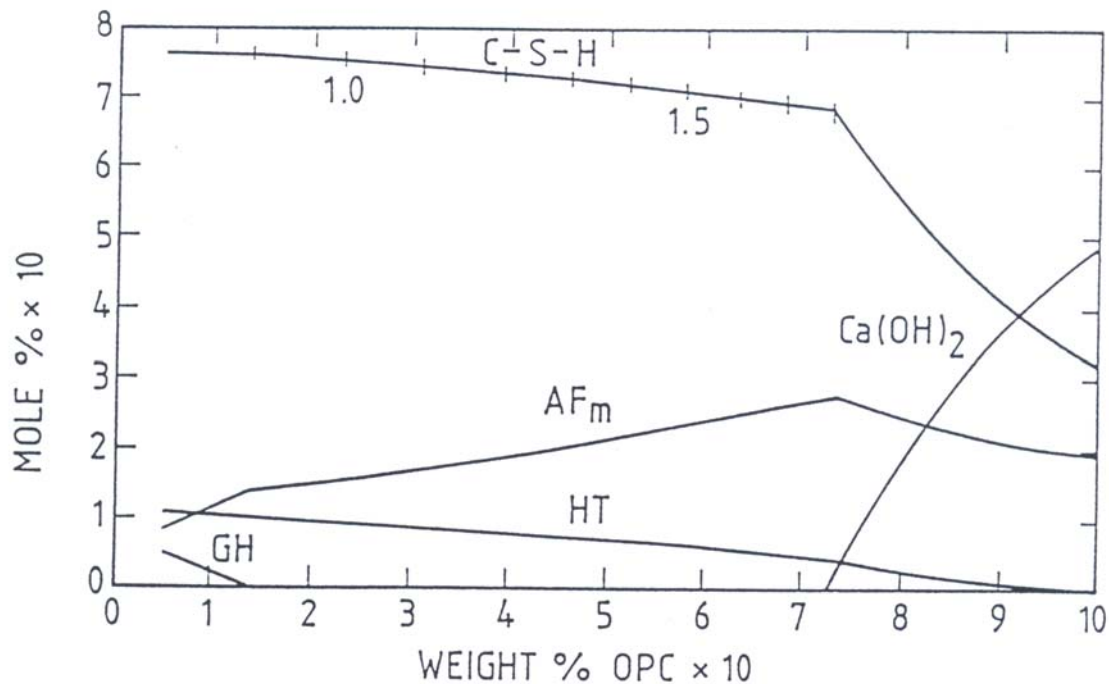


Figure 2 Distribution de phases dans des mélanges ciment au laitier en fonction de la proportion de clinker par rapport au laitier [69]

Le second diagramme (Figure 3) est issu du travail de thèse de T. Matschei [70] et il étudie l'influence de la quantité de calcite ajoutée dans le mélange cimentaire sur les proportions des différentes phases. On observe que l'ajout n'a pas d'effet pouzzolanique mais n'est pas délétère vis-à-vis de C-S-H. Par contre, la calcite permet de stabiliser l'ettringite en formant du monocarboaluminate de calcium hydraté à la place du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Ces diagrammes peuvent aussi être représentés en fraction volumique au lieu de fraction molaire. Ainsi, il est aussi possible d'estimer la porosité totale de la pâte de ciment qui est un paramètre important pour certaines propriétés comme la résistance mécanique à la compression et la perméabilité.

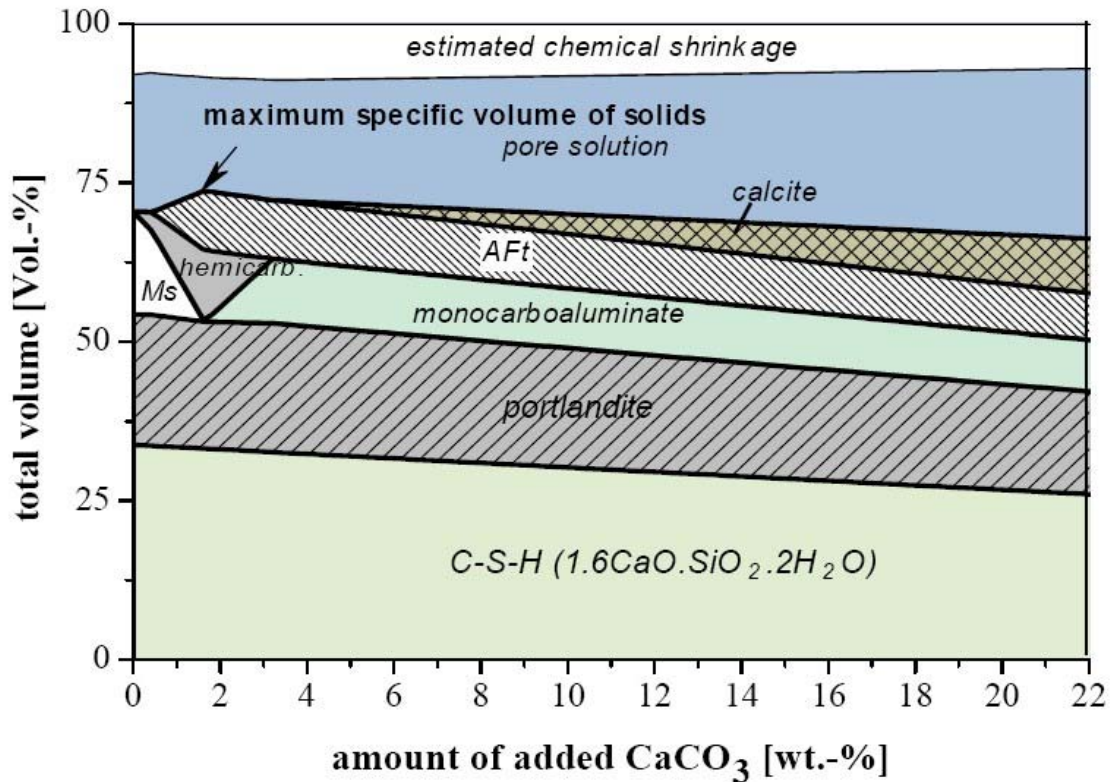


Figure 3 Changements de volumes des phases hydrates et de la solution de pore d'un ciment modèle hydraté avec un rapport sulfate fixé ( $SO_3/Al_2O_3 \sim 0.7$ ) en fonction des quantités de carbonates contenus (l'influence des substitutions mineures de carbonates dans les AFt n'est pas montrée)[70]

### Deuxième étape : Propriétés de la pâte de ciment

Connaître les propriétés d'une pâte de ciment, et notamment sa résistance mécanique, requiert de pouvoir relier ces propriétés à la microstructure (quantité de phases, porosité...). Des lois empiriques existent pour le CEM I comme les lois de Powers. Nous avons souhaité beaucoup plus développer cet aspect, non transposable de façon empirique aux ciments avec ajouts, grâce à l'utilisation de microstructures numériques 3D représentatives de pâte de ciment avec ou sans ajout générées à travers l'hydratation ; cette hydratation se faisant en conditions bien définies : température, cure saturée en eau ou scellée...

L'établissement d'une microstructure 3D requiert la connaissance de plusieurs paramètres tels que :

- la densité des réactifs et des produits,
- la distribution des tailles de particules ainsi que leur forme,
- les distributions volumique et surfacique des différentes phases minéralogiques dans

les grains quand ces derniers sont polyphasiques,

- la quantité des différents constituants et particulièrement le rapport eau/ciment (E/C).

Une fois définie, la microstructure initiale qui contient les grains de ciment (avec ou sans ajout minéral) et l'eau, est « numériquement » hydratée. Ceci permet de suivre sa transformation durant l'hydratation. La modélisation de l'hydratation demande :

- une description précise des réactions chimiques qui peuvent se produire notamment en considérant les résultats de la première étape,
- des expériences additionnelles pour déterminer la cinétique des réactions : par exemple en mesurant au cours du temps les quantités de certaines phases.

### **Troisième étape : Durabilité et impact environnemental**

Si les résultats obtenus à la deuxième étape sont satisfaisants, la durabilité de la pâte de ciment à base de l'ajout considéré est alors étudiée. La durabilité doit être rapportée à l'environnement auquel le matériau sera exposé. Il existe donc potentiellement une infinité de couple matériau-environnement, mais nous nous limitons ici à des environnements connus pour leur agressivité et couramment utilisés de façon expérimentale tels que l'eau pure (lixiviation) ou de l'eau sulfatée à saturation avec le gypse.

Les critères retenus pour estimer la durabilité resteront à ce stade purement physico-chimiques, à travers notamment des épaisseurs dégradées. Cependant l'impact sur les propriétés d'usages, et notamment la résistance mécanique, pourrait être considéré ultérieurement.

La durabilité de la matrice cimentaire à base de l'ajout considéré sont simulés en utilisant un code de géochimie-transport. Ce code calcule d'abord le transport de matière dans le système suivi par un calcul d'équilibre entre la phase aqueuse modifiée et la phase solide. La base de données thermodynamiques est identique à celle employée dans la première étape.

### **PORTEE DE LA METHODE SNAS**

La méthode SNAS est destinée à jouer un rôle discriminant vis-à-vis de plusieurs matériaux candidats à l'ajout dans un ciment. Mais son rôle discriminant intervient également pour un même ajout vis-à-vis de la quantité d'ajout que l'on peut substituer au clinker. En effet, en fonction des propriétés recherchées pour un ciment, la méthodologie doit permettre

de définir, pour chacune des étapes, une quantité optimale d'ajout à substituer au clinker. On saisit bien ici tout l'intérêt de l'utilisation d'outils numériques permettant de balayer et de tester une très large gamme de taux de substitution en remplacement de fastidieux essais expérimentaux.

Par rapport à la méthodologie présentée dans ce qui précède, il est important de faire quelques commentaires de recadrage destinés à apporter un éclairage lucide sur la portée de la méthodologie dans son contexte d'application. La méthodologie marque son originalité dans le recours systématique à l'outil informatique en remplacement de l'expérimental et dans l'utilisation en synergie des différents outils de manière à balayer un large spectre d'aspect liés au développement d'un ciment avec ajout. Néanmoins, nous sommes conscients de l'aspect non exhaustif et des approximations associées à la méthodologie développée. Par exemple, dans le cadre des deuxième et troisième étapes, les simulations numériques se font au niveau de la pâte de ciment alors que dans un contexte industriel, les essais se font essentiellement à l'échelle mortier ou béton. Néanmoins, les simulations de microstructures multi-échelles rendront bientôt possible la prise en compte de mortiers et de bétons et permettront donc de ne plus utiliser des lois empiriques pour le changement d'échelle.

En effet, la méthode SNAS n'est pas figée et peut facilement évoluer dans le temps. Ceci confère à la méthodologie une capacité d'adaptation et d'évolution qui la rend particulièrement intéressante. De plus, des critères additionnels comme par exemple sur les aspects écotoxicologiques pourraient être ajoutés à la démarche.

## OBJECTIFS

Par rapport à la démarche présentée, le travail de thèse vise deux objectifs majeurs :

- Le premier est la mise au point de la méthode SNAS qui repose principalement sur le choix des outils numériques. Ce choix conditionne à son tour deux types d'actions :
  - La première est la maîtrise des conditions d'utilisation de ces outils et de leurs données d'entrée.
  - La seconde est l'adaptation des outils numériques choisis afin de pouvoir les utiliser dans le cadre de la méthodologie.
- Le second objectif est la validation de la méthode SNAS, c'est-à-dire de s'assurer de sa faisabilité à travers un ajout bien connu, le laitier H. F. et de mettre en évidence sa

robustesse à travers un ajout peu connu, ici une cendre volante de lit fluidisé circulant.

Le plan du document est scindé en deux parties répondant chacune aux deux objectifs définis. La première partie est très orientée programmation en expliquant très en détail la méthode de programmation notamment du VCCTL. Ainsi le lecteur qui s'intéresse principalement à l'application, pourra directement se reporter à la seconde partie.



## CONVENTIONS D'ECRITURE

Dans tout le document, l'écriture des équations de réaction utilise la notation cimentière simplifiée :

$$C = CaO$$

$$S = SiO_2$$

$$H = H_2O$$

$$A = Al_2O_3$$

$$F = Fe_2O_3$$

$$\bar{S} = SO_3$$

$$M = MgO$$

$$N = Na_2O$$

$$K = K_2O$$

$$\bar{C} = CO_2$$

D'autre part, la méthodologie est appelée « méthode de sélection de nouveaux ajouts par simulation » ou en abrégé méthode « SNAS ».

Afin de faciliter la lecture du document, les deux tableaux suivants regroupent toutes les correspondances d'écritures pour les diverses phases minéralogiques évoquées.

Nom (Autres désignations)	Formule chimique	Notation cimentière	Notation VCCTL
Alite	$Ca_3SiO_5$	$C_3S$	$C3S$
Belite	$Ca_2SiO_4$	$C_2S$	$C2S$
Aluminate	$Ca_3Al_2O_6$	$C_3A$	$C3A$
Ferrite	$Ca_2(Al, Fe^{3+})_2O_5$	$C_4AF$	$C4AF$
Gypse	$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	$\bar{C}\bar{S}H_2$	$GYP SUM$
Bassanite (Hemihydrate ; Semi-hydrate)	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	$\bar{C}\bar{S}H_{1/2}$	$HEMIHYD$
Anhydrite	$CaSO_4$	$\bar{C}\bar{S}$	$ANHYDRITE$
C-S-H (C-S-H (II))	$(CaO)_{1.7}(SiO_2)(H_2O)_4$	$C_{1.7}\bar{S}H_4$	$CSH$
C-S-H pouzzolanique (C-S-H (I))	$(CaO)_{1.1}(SiO_2)(H_2O)_{3.9}$	$C_{1.1}\bar{S}H_{3.9}$	$POZZCSH$
Portlandite (Chaux éteinte)	$Ca(OH)_2$	$CH$	$CH$
Ettringite (AFt)	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26 H_2O$	$C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$	$ETTR$
Ettringite riche en fer	$Ca_6(Al, Fe)_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26 H_2O$	$C_6(A, F)\bar{S}_3H_{32}$	$ETTRC4AF$
Monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm)	$(CaO)_3Al_2O_3CaSO_4 \cdot 12 H_2O$	$C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$	$AFM$
Monosulfoaluminate de calcium hydraté riche en fer	$(CaO)_3(Al, Fe)_2O_3CaSO_4 \cdot 12 H_2O$	$C_4(A, F)\bar{S}H_{12}$	$AFMC4AF$
Monocarboaluminate de calcium hydraté (AFm Carbo)	$(CaO)_3Al_2O_3CaCO_3 \cdot 11 H_2O$	$C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$	$AFMC$
Hydrogrenat	$Ca_3Al_2O_6 \cdot 6 H_2O$	$C_3AH_6$	$C3AH6$
Akermanite	$Ca_2MgSi_2O_7$		
Anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$	$CAS_2$	$CAS2$
Arcanite	$K_2SO_4$		$K2SO4$
Brucite	$Mg(OH)_2$		$BRUCITE$



Nom (Autres désignations)	Formule chimique	Notation cimentière	Notation VCCTL
Calcite	$CaCO_3$	$\overline{CC}$	$CACO3$
Chaux	$CaO$		$FREELIME$
Dolomite	$CaMg(CO)_2$		
Gehlenite	$Ca_2Al_2SiO_7$	$C_2AS$	
Hématite	$Fe_2O_3$	$F$	
Hydrotalcite	$Mg_5Al_2(OH)_{14} \cdot 6H_2O$	$M_5AH_{13}$	
Illite	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$		
Magnétite	$Fe_3O_4$		
Merwinite	$Ca_3Mg(SiO_4)_2$		
Microcline	$KAlSi_3O_8$		
Mullite	$Al_6Si_2O_{13}$		
Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$		
Périclase	$MgO$	$M$	
Quartz	$SiO_2$	$S$	
Sel de Friedel			$FRIEDEL$
Stratlingite	$Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8 H_2O$	$C_2ASH_8$	$STRAT$
Syngénite	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$		
Hydroxyde ferrique	$Fe_2(OH)_6$	$FH_3$	$FH3$



**PARTIE I : MISE AU POINT DE LA METHODE SELECTION DE  
NOUVEAUX AJOUTS PAR SIMULATION (SNAS); CHOIX DES  
LOGICIELS ET ADAPTATION DE CES DERNIERS**



## INTRODUCTION

Cette partie présente le travail effectué dans le but de mettre en place la méthode SNAS essentiellement à travers l'adaptation des outils numériques choisis.

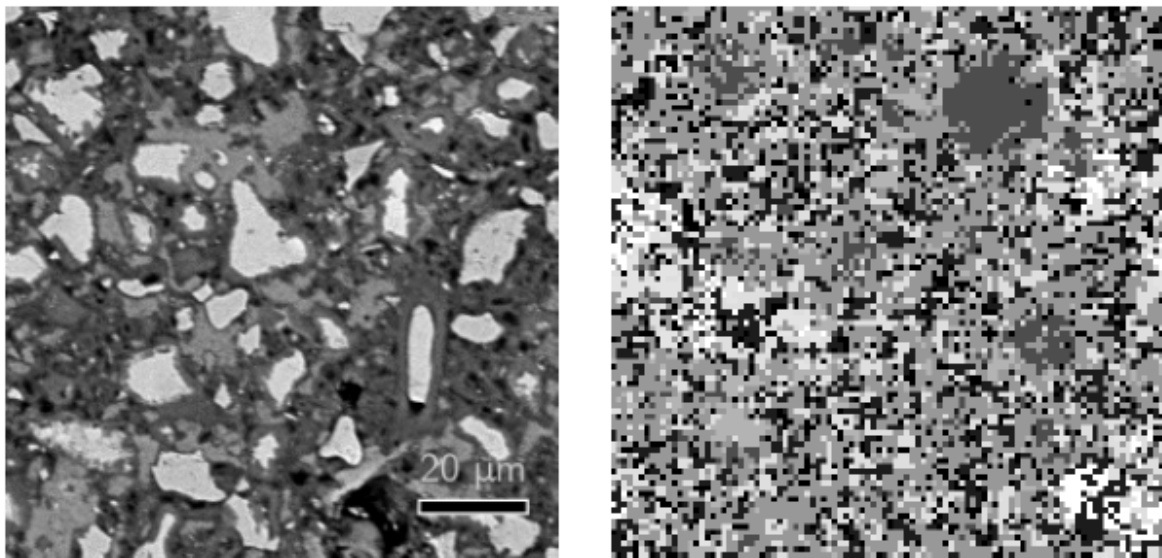
Pour la première étape, le logiciel CHESS [3, 4] a été choisi. Ce logiciel qui calcule les équilibres chimiques est utilisé pour définir les assemblages de phases attendus dans les mélanges si l'équilibre thermodynamique était atteint. Il existe d'autres logiciels de calcul d'équilibres chimique basés sur l'utilisation de bases de données thermodynamiques. On peut citer par exemple PHREEQC [71]. Le choix de CHESS pour la première étape est essentiellement lié au choix du logiciel de transport réactif HYTEC pour la troisième étape puisque CHESS constitue en effet le module géochimique de HYTEC. Ceci permet ainsi une bonne cohérence puisque la même base de données thermodynamiques est utilisée.

Pour la deuxième étape, un code de calcul capable de générer la microstructure tridimensionnelle d'une pâte de ciment doit être choisi. Il existe pour ceci plusieurs logiciels basés sur des approches différentes. Le plus grand nombre de ces logiciels utilise une approche vectorielle (multi-échelle) et particulière. Le plus connu d'entre eux est HYMOSTRUC développé par K. van Breugel et son équipe [72, 73]. Dans ce modèle, les particules initiales de ciment assimilées à des sphères sont distribuées dans l'espace du système au sein de l'eau réactionnelle. Les particules considérées sont indifférenciées et ne proposent pas de distinction entre les différentes phases du ciment. Pour implémenter l'hydratation et le développement de la microstructure, le modèle implémente la croissance des hydrates comme des couches successives qui se développent à l'extérieur et à l'intérieur des particules initiales de ciment. Le modèle considère que la couche d'hydrate qui se développe est le C-S-H (ou un mélange d'hydrates). La croissance de ces couches (en augmentation du diamètre des sphères) est régie par des règles physico-chimiques et cinétiques. Ceci pour simuler l'expansion volumique due à la formation des hydrates qui ont une masse volumique plus faible que les phases anhydres. Dans HYMOSTRUC, les règles de croissance des particules sont liées à la taille des particules et non à son environnement particulière. D'autres modèles comme ceux de Jennings et Johnson [74-75] ou Navi et Pignat [76-77-78] sont basés sur le même principe. Ils implémentent en outre la possibilité de

nucléation de la Portlandite dans la microstructure en dehors des grains de ciment initiaux et donc dans la macro-porosité comme observé expérimentalement. Les règles de croissance de la couche d'hydrate pour les particules de ciment ne sont pas seulement régies par la taille de la particule mais également par l'environnement particulaire. Il existe d'autres modèles qui ne sont pas cités ici. Le lecteur peut se reporter à la référence [79] pour des détails complémentaires sur les différents modèles.

L'avantage des modèles utilisant l'approche vectorielle est la précision que l'on peut atteindre dans la résolution de la microstructure à travers une approche multi-échelle facilitée. Cependant, ces modèles demandent une grosse puissance de calcul. Ces codes de calculs, avec les modèles qu'ils utilisent, permettent de simuler de façon satisfaisante une microstructure de pâte de ciment hydratée. On trouve d'un côté le squelette solide formé par les hydrates, le reste des anhydres et de l'autre, la porosité. S'ils sont donc satisfaisants pour une vision macroscopique spatiale, on peut reprocher leur approche trop simplifiée vis-à-vis des microstructures réelles de pâtes de ciment (grains polyphasiques, formes non sphériques, différents types d'hydrates...). Pour essayer de pallier à ces inconvénients, D. Bentz a développé au NIST un modèle d'hydratation de pâte de ciment capable de générer des microstructures tridimensionnelles beaucoup plus proches de la réalité physique. Ce code, CEMHYD3D, a ensuite été intégré dans un logiciel étendant ses possibilités de départ, le VCCTL [2] (Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory). Le code développé par Bentz utilise une approche totalement novatrice où l'hydratation de la pâte de ciment et la formation de la microstructure se base sur la simulation de l'occurrence d'un certain nombre d'équations chimiques implémentées grâce à un mécanisme basé sur l'utilisation des automates cellulaires. Aussi, avec ce modèle, la microstructure générée de pâte de ciment numérique est composée des différentes phases majeures que l'on peut retrouver dans une pâte de ciment réelle. Le fait d'avoir les différentes phases du ciment différenciées et réparties dans les grains en conformité avec ce qui existe dans la réalité est particulièrement intéressant. Ceci a poussé Gallucci et al. [80] à étudier des systèmes modèles polyphasiques afin de mieux comprendre les facteurs influençant le développement de la microstructure des pâtes de ciment. De plus, le VCCTL permet d'utiliser des formes de grains non sphériques proches de celles observées dans la réalité. Tout cela permet de générer des microstructures très proches de ce que l'on obtient couramment par microscopie électronique. La Figure 4 présente côte à côte une microstructure de pâte de ciment réelle et une microstructure de pâte de ciment générée avec le VCCTL. La microstructure VCCTL peut sembler, aux premiers abords, très différente de la

microstructure réelle. La résolution limitée par la taille des pixels contribue à cet effet. Néanmoins, l'analyse du détail de sa composition révèle sa proximité avec la microstructure réelle dans les informations qu'elle fournit. Sur l'image réelle à gauche, les zones claires et denses correspondent au restant des phases anhydres. Les phases anhydres sont entourées par des zones plus sombres et moins denses qui correspondent aux hydrates. Enfin, entre les hydrates issus de l'hydratation, on trouve la porosité en noir. Tout ces aspects sont retrouvés dans la microstructure VCCTL (figure 4 à droite) avec les phases anhydres en gris foncé. On note leur forme irrégulière. Les phases hydrates sont en gris clair autour des phases anhydres et sont moins denses. La porosité en noir occupe l'espace entre les hydrates.



*Figure 4 Gauche : Image MEB d'une microstructure de pâte de ciment. ; Droite : Coupe 2D d'une microstructure VCCTL 3D à la même résolution. [79].*

Enfin, le VCCTL ne se limite pas seulement à l'échelle de la pâte de ciment pour la génération de microstructure mais permet aussi le passage aux mortiers ou bétons et même l'accès à différentes propriétés du matériau hydraté. Grâce à cette approche fondamentalement différente, le NIST a pu faire du VCCTL le code le plus avancé pour la génération d'une microstructure de pâte de ciment.

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi d'utiliser le VCCTL dans sa version 5.0 pour le travail de thèse dans le cadre de la deuxième étape. Notamment, sa capacité à intégrer une dimension réactionnelle chimique avec les différentes phases impliquées, nous paraissait particulièrement adaptée à son emploi dans le cadre de la mise en place de la méthodologie en

favorisant ainsi la synergie entre les différents logiciels pour le passage entre les différentes étapes. Cependant, ce logiciel nécessite d'être modifié afin de pouvoir être utilisé dans la mise au point de notre méthodologie. En effet, la version 5.0 du VCCTL ne dispose pas d'une base de données dynamique permettant de prendre en compte de nouvelles phases et ainsi de pouvoir tester l'effet d'un ajout quelconque dans le cadre de notre méthodologie.

Pour la troisième étape, il faut utiliser un code simulant le transport réactif. De tels codes doivent prendre en compte à la fois les réactions géochimiques et les processus hydrologiques. Ces codes géochimiques modélisent le transport réactif dans des milieux poreux à différentes échelles pouvant s'étaler pour certains du km au  $\mu\text{m}$ . Deux approches numériques peuvent être envisagées. Soit une approche en bloc d'un système complexe intégrant les équations chimiques dans les équations de transport. Ceci fait appel à un appareil mathématique complexe. Soit une approche dite « operator splitting method » combinée avec une approche séquentielle itérative [81]. La première approche impose un code monolithique intégrant à la fois la géochimie et le transport. La deuxième permet en revanche une structure modulaire basée sur la communication entre le module de géochimie et le module de transport. La structure modulaire présente des avantages certains pour le développement et les améliorations du code.

Il existe une grande variété de ces codes. On peut ainsi citer de manière non exhaustive : RETRASO [82], PFLOTRAN [83] et HYTEC. Le choix d'un code pour l'utilisation dans le cadre de la troisième étape de la méthodologie va essentiellement dépendre de la composante géochimie (à condition que le code soit adapté à l'échelle de la pâte de ciment). En effet, il faut que la base de données thermodynamiques puisse permettre la simulation des réactions intervenant dans la pâte de ciment. A partir de ces critères, nous avons choisi d'utiliser HYTEC développé par V. Lagneau, Jan van der Lee et L. Dewindt à l'Ecole des Mines de Paris pour deux raisons principales :

- HYTEC a déjà été utilisé avec succès pour la modélisation de la migration de radionucléides dans des matrices cimentaires de confinement.
- Le développement d'une collaboration entre l'Ecole des Mines de Paris et celle de Douai à travers le PGT (Pôle Géochimie Transport) animé par Jan Van der Lee et la volonté d'appliquer ces modèles aux matériaux cimentaires.



Outre la modification explicite de logiciel comme celle réalisée pour le VCCTL, l'adaptation des divers logiciels choisis à la méthodologie supposait également le développement d'une synergie entre ces logiciels. Cette synergie repose sur une harmonisation de la communication entre les différents logiciels utilisés lors du passage d'une étape à l'autre. Cette communication ne repose pas sur un transfert automatisé de données mais tout au moins une stratégie visant à pouvoir utiliser les informations recueillies en sortie d'une étape en tant qu'entrée de l'étape suivante, sachant que l'automatisation peut être réalisée comme avec la plateforme « Open Digital Concrete » développée au sein d'un projet CARNOT-MINES entre les départements Génie Civil et Environnemental et Informatique et Automatique de l'Ecole des Mines de Douai. Le schéma présenté par la figure 5, résume les interactions qui existent entre les trois logiciels choisis.

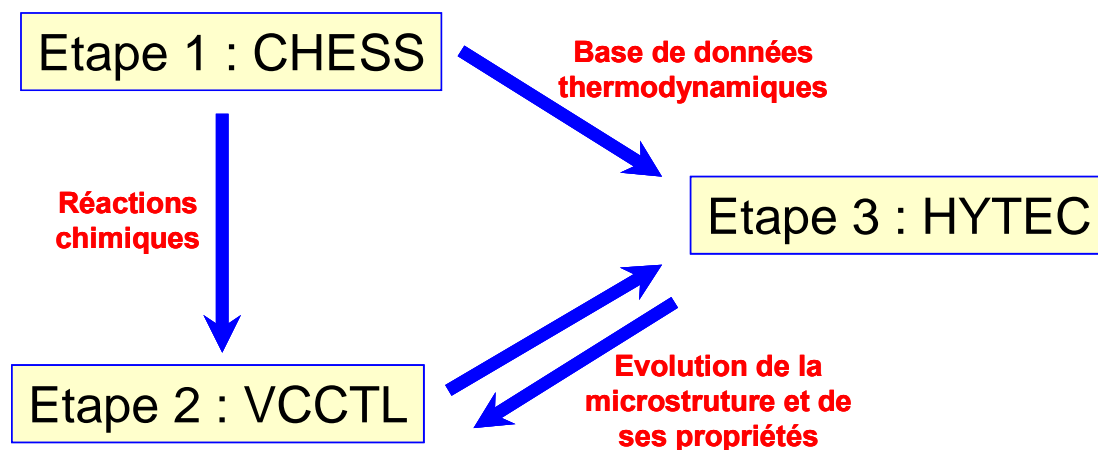


Figure 5 Schéma de principe des interactions entre les trois logiciels choisis

Entre l'étape 1 et l'étape 2, il n'y a pas de transfert de données à proprement parler. Certes les phases présentes à l'équilibre prédites par CHESS doivent être présentes dans le VCCTL (ce qui peut conduire à des modifications) mais on ne transmet rien directement. La première étape est essentiellement qualitative. Par contre, pour le passage de la deuxième à la troisième étape, il faut transférer les microstructures générées par le VCCTL pour définir notre système de départ qui est ensuite dégradé par HYTEC.

Les chapitres suivants seront principalement consacrés au VCCTL, aux modifications apportées à ce code et aux échanges de données avec HYTEC.



## **CHAPITRE 1      Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory**

Avant toute présentation de code de calcul sur le ciment, il est bon de présenter de façon très synthétique le ciment Portland sachant que son hydratation sera détaillée dans les paragraphes suivants.

Le ciment Portland est fabriqué à partir de la cuisson d'un mélange de constituants naturels, essentiellement du calcaire et de l'argile, qui sont portés à 1450°C puis refroidis brutalement pour former le clinker. Le clinker est cobroyé avec un sulfate de calcium (généralement du gypse) pour donner le ciment Portland de type I : CEM I. Différents ajouts peuvent se substituer en partie au clinker définissant ainsi les autres types de ciments [9].

La composition chimique du clinker est généralement exprimée en quantités moyennes massiques d'oxydes [13] :

- CaO : 65 %
- SiO<sub>2</sub> : 21 %
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 6 %
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3 %
- MgO : 2 %

La composition minéralogique moyenne du clinker est :

- C<sub>3</sub>S : 50 à 70 %
- C<sub>2</sub>S : 15 à 30 %
- C<sub>3</sub>A : 5 à 15 %
- C<sub>4</sub>AF : 5 à 15 %

## **1.1 Description et compréhension du VCCTL**

### **1.1.1 Principe détaillé de fonctionnement**

#### **1.1.1.1 Présentation du VCCTL**

Comme son nom l'indique, le VCCTL est un laboratoire numérique virtuel d'essais sur ciments, mortiers et bétons. Son intérêt tient à deux caractéristiques principales.

La première est qu'il permet à l'utilisateur de créer et de faire évoluer des microstructures 3D de pâtes de ciment, mortiers ou bétons sous des conditions de cure contrôlées [14]. Il faut préciser que si cette caractéristique est si intéressante, c'est parce que les microstructures générées ne sont pas des microstructures simplifiées mais elles intègrent les phases majeures du clinker et peuvent même comporter d'autres phases comme le gypse. D'autre part, un autre intérêt majeur est la richesse des paramètres qui vont pouvoir intervenir sur l'hydratation des microstructures 3D.

La seconde caractéristique est que l'on peut utiliser ces microstructures pour accéder à tout un ensemble d'informations et de propriétés du matériau. Ceci, soit directement à partir des microstructures hydratées, soit en soumettant ces microstructures à divers « essais numériques » à partir d'autres fonctionnalités du logiciel. Parmi les informations accessibles directement à partir de la microstructure hydratée on peut citer :

- quantité des différentes phases,
- quantité de porosité,
- solides connectés,
- porosité connectée
- ...

Afin de mieux comprendre les résultats présentés dans la suite du manuscrit, il est utile ici d'apporter quelques précisions sur la porosité accessible par le modèle du VCCTL. Ce qui est défini en tant que porosité dans le VCCTL se limite à la porosité capillaire. Ainsi, les porosités plus fines ne sont pas prises en compte.

Les microstructures générées par le VCCTL permettent d'accéder à toute la porosité capillaire, qu'elle soit ouverte ou fermée.

Les autres propriétés accessibles à partir de fonctionnalités supplémentaires dépendent d'autres codes qui peuvent être inclus ou non dans le VCCTL afin de calculer :

- le module élastique,
- la diffusivité,
- résistance à la dégradation,
- rhéologie.

Cette présentation globale du fonctionnement du VCCTL est reprise sur la Figure 6.

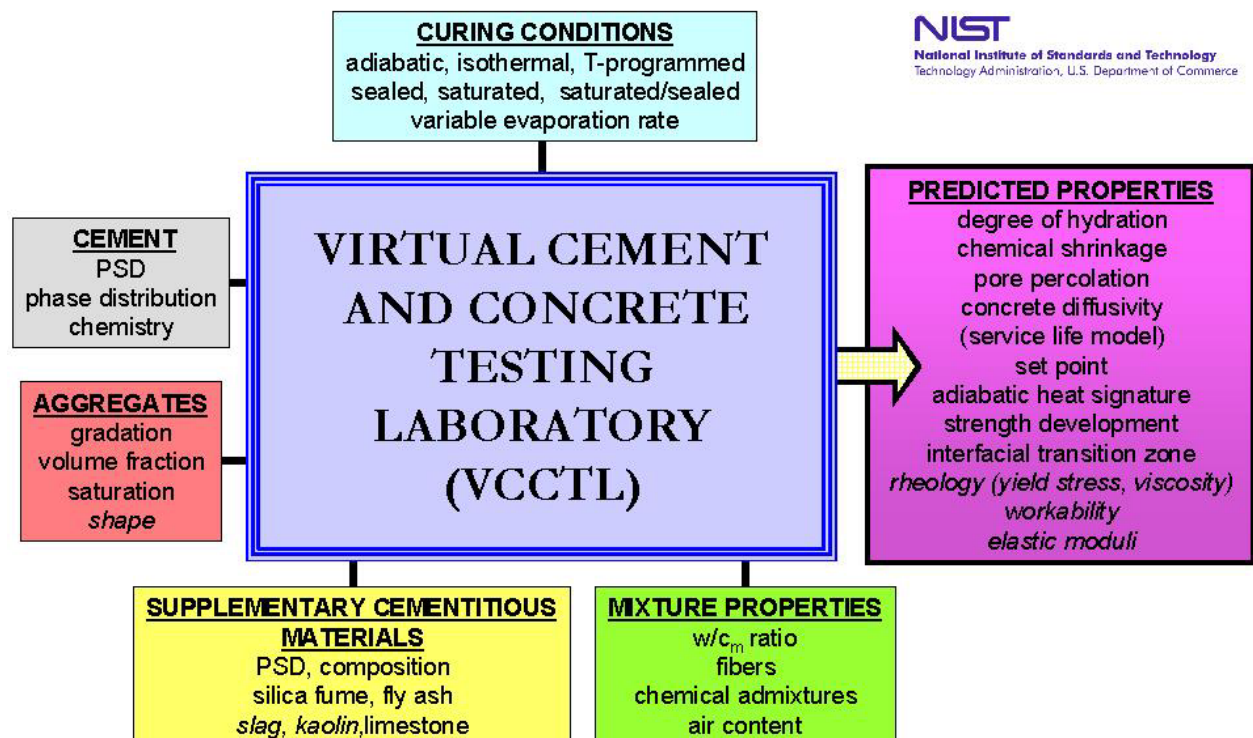


Figure 6 Schéma d'organisation du système VCCTL (d'après NIST)

Le VCCTL est développé par le NIST depuis plus de quinze ans. Actuellement son développement dans le cadre d'un consortium d'industriel se fait au rythme de mises à jour annuelles qui sont l'occasion d'incorporer de nouvelles fonctions. Les membres du consortium sont principalement des cimentiers (Holcim-USA, ATILH-France...), des adjuvantiers (SIKA-Suisse...), des fabricants de béton prêt à l'emploi (National Ready Mixed Concrete Association-USA...). L'ATILH (Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques) représentée par l'école des Mines de Douai fait parti du Consortium. Ainsi le département Génie Civil et Environnemental est le seul en France à posséder les dernières versions non publiques du VCCTL. Les membres du consortium se réunissent régulièrement

(2 réunions par an dont une au NIST-USA) pour faire le point sur le logiciel et se concertent régulièrement par des réunions téléphoniques.

Le VCCTL s'appuie sur des données expérimentales sur les matériaux considérés. Le logiciel dispose à cet effet d'une base de données diverses associées à chaque ciment, mortier ou béton. Ainsi, la mise au point et le développement du logiciel nécessitent deux composantes principales :

- de nombreuses données expérimentales pour la calibration initiale du modèle,
- des utilisateurs qui testent le logiciel, aident à corriger les erreurs et orientent le développement des fonctionnalités.

Pour faire une présentation complète du logiciel du point du vue général, il faut présenter la manière dont le logiciel s'utilise. La communication de l'utilisateur avec le logiciel se fait au moyen d'interfaces HTML [62] visualisables avec un navigateur de pages internet. Le menu principal est représenté sur la Figure 7.

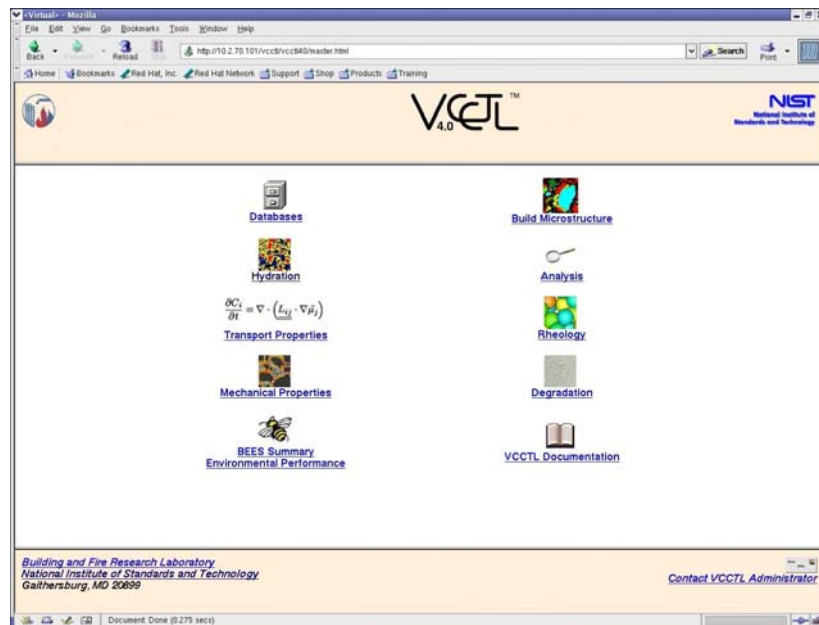


Figure 7 Menu principal du VCCTL

Les diverses fonctionnalités du logiciel sont accessibles au moyen d'icônes ou de textes cliquables. Lorsqu'il s'agit de transmettre des données ou des paramètres au logiciel, ce sont alors des formulaires HTML qui sont utilisés. Une illustration d'un tel formulaire est donnée sur la Figure 8.

**VCCTL 4.0**

**Perform Hydration: Step 2**

Access the latest version of the [hydration manual](#)  
[Help](#) with this form.

**Phase Information**  
 Orthorhombic  $C_3A$  ([Help](#))  
 Enter fraction of  $C_3A$  that is orthorhombic:

**One-Pixel Particles** ([Help](#))

[Access worksheet](#)

Phase: # to add	Diss.	Bias	Phase: # to add	Diss.	Bias
$C_3S$ : <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	$C_2S$ : <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
$C_3A$ : <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	$C_4AF$ : <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
Gypsum: <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	Hemihydrate: <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
Anhydrite: <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	Silica Fume: <input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

Building and Fire Research Laboratory  
 National Institute of Standards and Technology  
 Gaithersburg, MD 20899

[Contact VCCTL Administrator](#)

Figure 8 Formulaire de saisie de paramètres pour le processus d'hydratation du VCCTL

#### 1.1.1.2 Le module d'hydratation : CEMHYD3D

Au niveau de la méthode, le travail est focalisé sur la capacité à générer puis hydrater des microstructures de pâtes de ciment en faisant appel à un logiciel antérieurement autonome ; CEMHYD3D [15]. Aussi, à partir de maintenant, lorsque l'on référence le VCCTL, c'est en fait à ce module que l'on fera allusion.

Afin de réaliser l'hydratation d'une microstructure d'une pâte de ciment, le logiciel doit suivre un processus ayant plusieurs étapes (Figure 9) :

- L'utilisateur doit tout d'abord introduire en données d'entrée un certain nombre de paramètres associés à la pâte de ciment concernée :
  - distribution des tailles de particules de ciment,
  - présence ou nom de gypse et quantité,
  - degré de floculation des particules,
  - rapport e/c...
- Ensuite, le logiciel va générer une microstructure 3D qui est uniquement composée de particules de ciment indifférenciées par rapport aux phases minérales quelles contiennent, éventuellement de particules de gypse et d'eau remplissant la porosité intergranulaire.

- Puis, en utilisant des images de microscopie électronique (image sur section polie donc en 2D) du ciment considéré (un exemple de ce type d'image est donné sur la Figure 9), il peut être fait une quantification surfacique (2D) et périphérique (1D) des différentes phases. Ensuite, le logiciel va appliquer une fonction d'autocorrélation sur la microstructure précédemment générée afin d'y réaliser une distribution de phases en 3D (volume) et 2D (surface).
- Une fois la microstructure finalisée avec les phases correctement distribuées, cette dernière est hydratée. Pour ce faire, il faut fournir au logiciel de nouveaux paramètres qui vont influencer l'hydratation :
  - température,
  - conditions de cure (conditions avec apport d'eau ou pas),
  - paramètres cinétiques.
- Finalement, le logiciel va simuler l'évolution de la microstructure en fonction de l'avancement (donc du temps) de l'hydratation en utilisant un modèle de réaction / diffusion basé sur des automates cellulaires.

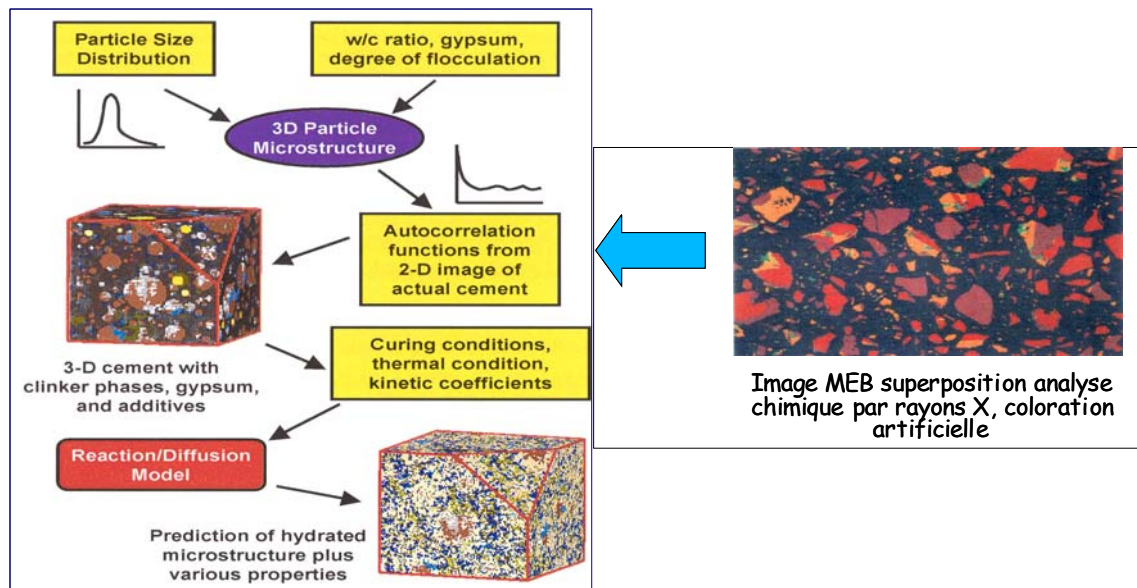


Figure 9 Schéma de fonctionnement général du module CEMHYD3D (Source NIST)

Afin d'illustrer l'explication précédente du fonctionnement de CEMHYD3D, la Figure 10 présente un exemple d'hydratation réalisé avec le logiciel.

L'image A de la Figure 10 montre une coupe (2D) d'une microstructure initialement générée. Le  $C_3S$  (seule phase du ciment présente à ce stade) est en brun, l'eau est en noir et le



gypse en jaune. Cette image permet aussi de constater que les particules de ciment générées sont de formes non sphériques s'apparentant à des formes réelles.

L'image B de la Figure 10 montre ensuite la première évolution de la microstructure initiale générée de la partie A, avec cette fois-ci les phases du clinker distribuées ;  $C_2S$  en bleu,  $C_3A$  en gris et  $C_4AF$  en blanc.

L'image C de la Figure 10 montre la microstructure modifiée après 1 jour d'hydratation avec l'apparition des phases hydratées notamment le C-S-H en beige et la portlandite en bleu. Ceci s'accompagne d'un début de consommation des phases anhydres.

Pour finir, l'image D présente la microstructure après 28 jours d'hydratation. On voit bien la continuité du processus avec cette fois-ci une proportion majoritaire des phases hydratées, une consommation quasi totale des phases anhydres et une réduction notable de la porosité.

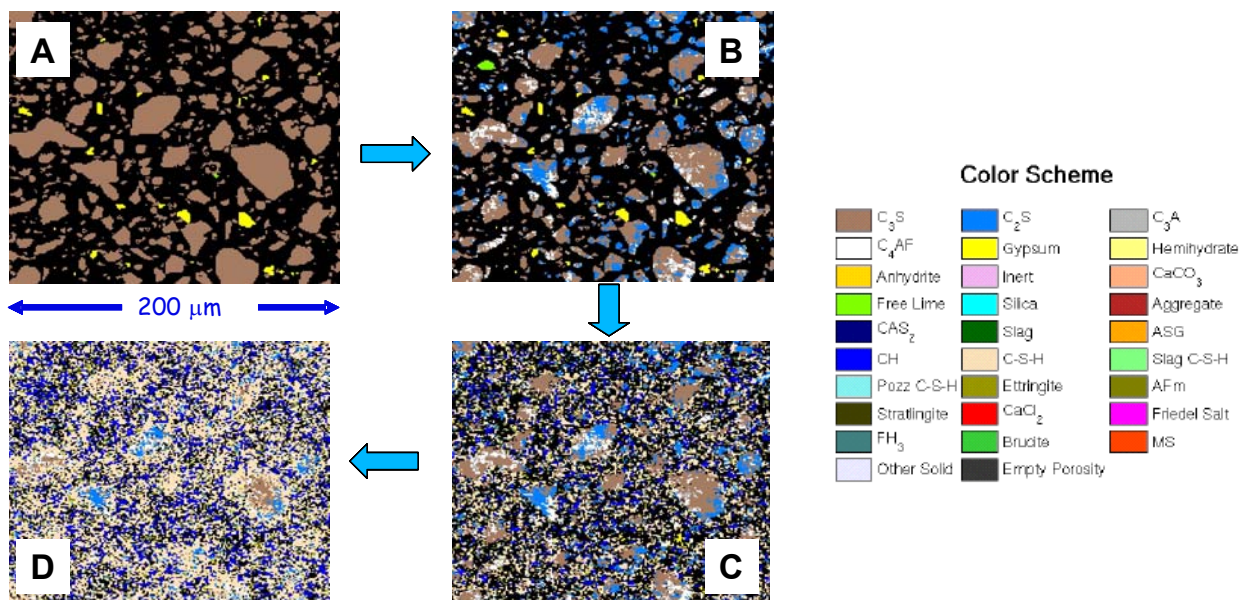


Figure 10 Exemple d'hydratation généré par le VCCTL version 4 (d'après Garboczi et al.) : A : PSD sans les particules de  $1\mu m$  ; B : Distribution des phases du clinker ; C : Après 1 jour d'hydratation ; D : Après 28 jours d'hydratation

La question de la représentativité des microstructures générées avec des voxels souvent de  $1\mu m^3$  peut être abordée à travers une comparaison avec des microstructures réelles obtenues à la même échelle et pour une échéance. Par exemple la Figure 11 permet de comparer une microstructure réelle obtenue par microtomographie avec une microstructure VCCTL. On observe une pixelisation plus grande de la microstructure VCCTL mais la répartition globale des différentes phases reste très semblable.

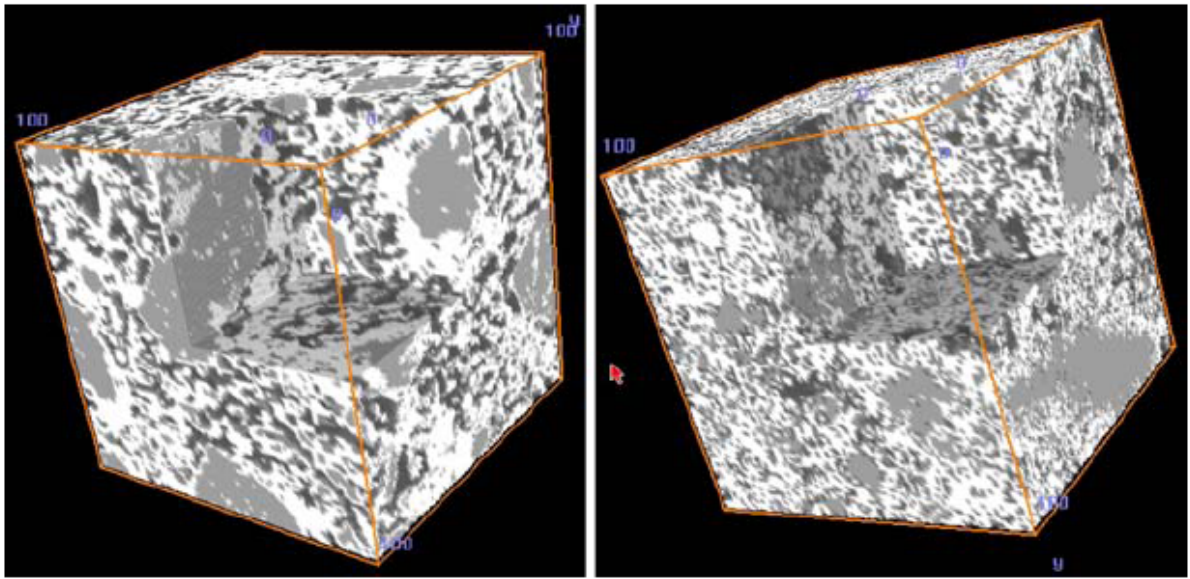


Figure 11 Comparaison d'une microstructure 3D de pâte de ciment générée par le VCCTL (à droite) avec une microstructure réelle de pâte de ciment obtenue par microtomographie par rayons X. Les parties en gris clair représentent les restants d'anhydre, les parties en blanc les hydrates et les parties en gris foncé représentent la porosité [84].

#### 1.1.1.2.1 Principes algorithmiques

Tout ce qui précède constitue une présentation du logiciel CEMHYD3D sur un point de vue utilisateur. C'est à dire que toutes les notions abordées et présentée peuvent s'apparenter à une démonstration ou à une notice d'utilisation. Mais afin de présenter le travail qui a été effectué sur ce logiciel dans le cadre de la thèse, une telle présentation est insuffisante et il faut décrire de façon plus précise le fonctionnement interne du logiciel à travers les concepts algorithmiques qui sous-tendent la structure du programme. On se limitera aux mécanismes qui réalisent l'hydratation. Ainsi on ne présentera pas la génération d'une microstructure ou la répartition des phases de clinker au sein d'une microstructure générée.

Des explications détaillées des concepts de fonctionnement du logiciel peuvent être trouvées dans diverses publications du NIST [15], [18], [19], [20], [21], [22], [23]. Pour réaliser l'hydratation de pâtes de ciment, le logiciel CEMHYD3D utilise un modèle basé sur la combinaison des phénomènes de dissolution, diffusion/réaction et précipitation. Ce modèle s'appuie sur les équations chimiques de l'hydratation du ciment. Afin de pouvoir mieux

comprendre ce qui est réalisé par le logiciel CEMHYD3D, il est bon de rappeler brièvement quelques points fondamentaux sur l'hydratation du ciment.

Le ciment Portland est un liant hydraulique car mélangé avec de l'eau sous forme d'une pâte, il fait prise même en présence d'un excès d'eau. La pâte de ciment est composée d'hydrates issus des différentes réactions d'hydratation entre les phases du clinker et le gypse. L'hydratation du ciment Portland est un phénomène complexe basé sur des phénomènes de dissolution-précipitation dont l'étude se poursuit aujourd'hui encore. Cette complexité s'explique en partie par le fait qu'il y a de nombreux paramètres cinétiques et thermodynamiques qui entrent en jeu dans le mécanisme. Il n'est pas toujours évident de connaître ou d'atteindre ces paramètres expérimentalement et de découpler les mécanismes entre les différentes phases du ciment Portland.

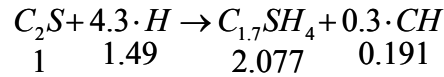
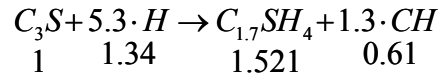
Le principal hydrate issu de l'hydratation du ciment est le silicate de calcium hydraté, noté C-S-H, car sa stœchiométrie est variable. En effet C-S-H donne l'essentiel des propriétés mécaniques de la pâte de ciment. Il est issu de l'hydratation des deux phases principales du clinker :  $C_3S$  et  $C_2S$ . L'autre produit de leur hydratation est la portlandite (CH).  $C_3S$  est le plus rapide des deux silicates de calcium à réagir. Il est donc responsable de la résistance mécanique à court terme alors que  $C_2S$  apporte une contribution plus marquée à long terme.

L'addition de gypse au clinker est directement liée à la présence de  $C_3A$  et de  $C_4AF$  dans les phases du clinker. Notamment  $C_3A$  est très réactif et conduit à la formation rapide d'aluminates de calcium hydratés dont la forme la plus stable est l'hydrogrenat. La présence de gypse modère cette réactivité de façon indirecte, car la réaction entre  $C_3A$  et le gypse conduit à former encore plus rapidement de l'ettringite à la surface de  $C_3A$  ce qui ralentit son hydratation.  $C_4AF$  est moins réactif que  $C_3A$  mais il forme les mêmes produits que ce dernier avec une partie de A substituée par F ainsi qu'une autre phase :  $FH_3$ .

Ces réactions chimiques sont implémentées au sein de CEMHYD3D avec des équations d'hydratation qui conduisent à la disparition des phases anhydres et à l'apparition des phases hydrates que l'on vient d'évoquer. A partir de ces équations d'hydratation, le modèle n'utilise pas un point de vue chimique classique avec par exemple la mise en place des équilibres d'espèces en solution et la résolution des systèmes d'équations associés. Il utilise un mécanisme totalement original de réactions entre espèces implémenté à l'aide d'automates

cellulaires. La Figure 12 présente, de manière non exhaustive, une liste d'équations chimiques prises en compte pour réaliser l'hydratation du ciment.

### Silicate Reactions



### Aluminate and Ferrite Reactions

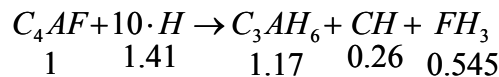
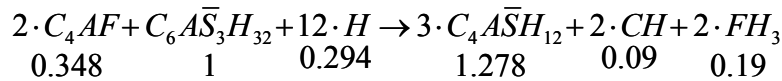
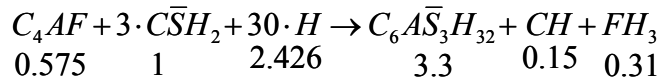
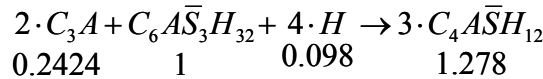
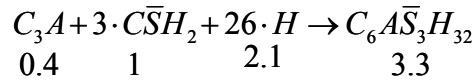
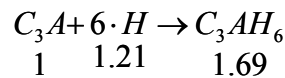


Figure 12 Equations principales d'hydratation utilisées par CEMHYD3D (d'après Bentz 1995)

Chaque équation d'hydratation représente un bilan chimique global d'une réaction se produisant entre au moins deux espèces. Les étapes intermédiaires à ces réactions comme la dissolution puis la précipitation sont toutefois prises en compte. Les ions qui sont dissous vont se déplacer par mouvement Brownien dans la solution, puis, en fonction des conditions locales, vont réagir pour former de nouvelles espèces qui précipitent.

C'est exactement ce mécanisme qui est implémenté par le logiciel. Cependant, au lieu d'implémenter ce mécanisme à travers des équations physico-chimiques, le logiciel utilise des automates cellulaires correspondant directement aux espèces des équations d'hydratation. Concrètement, les espèces solides peuvent se dissoudre et sont alors transformées en espèces

diffusantes comme du  $C_3A^* = C_3A$  diffusant. Ces espèces diffusantes peuvent alors se déplacer au sein de la microstructure via l'eau contenue dans la porosité comme le feraient des ions en leur donnant un déplacement aléatoire (marcheur aléatoire). Au gré de leur déplacement, les espèces diffusantes peuvent rencontrer d'autres espèces (diffusantes ou pas) avec qui elles sont potentiellement susceptibles de réagir suivant les équations d'hydratation et ainsi de former à l'endroit de la collision les produits de la réaction. La Figure 13 donne une vision (non exhaustive) des règles d'interaction entre espèces et qui sont en quelque sorte la traduction des équations d'hydratation dans le mécanisme implémenté.

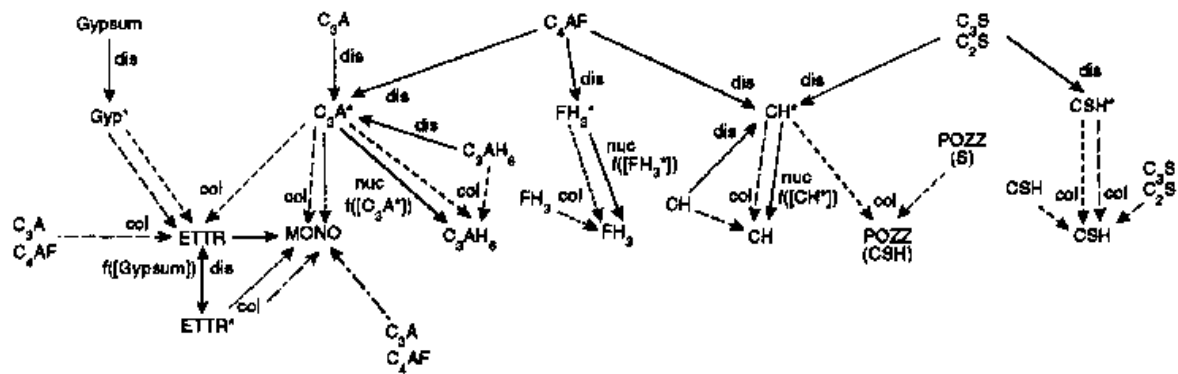
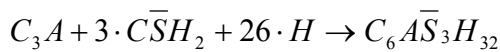


Figure 13 Règles d'interaction entre espèces dans CEMHYD3D (d'après Bentz 1995). Avec : Présence d'un astérisque (\*) : Espèce diffusante, ETTR : ettringite, MONO : monosulfoaluminate, POZZ : matériau pouzzolanique, Gyp : gypse, col : collision, nuc : nucléation, dis : dissolution

La comparaison de la Figure 13 avec la Figure 12 permet de bien appréhender la différence existante entre les deux approches du mécanisme d'hydratation. Par exemple, si l'on considère la quatrième réaction en partant du haut de la Figure 12 :



Sur la Figure 13, cette réaction peut être retrouvée comme suit : on considère le gypse en haut à gauche. Ce dernier peut se dissoudre et devenir du gypse diffusant. Ce gypse diffusant se déplace dans l'eau et lorsqu'il rencontre soit  $C_3A$  diffusant (à la droite du gypse diffusant sur la figure) soit  $C_3A$  solide (au dessous à gauche du gypse diffusant), il peut réagir et former de l'ettringite.

Une autre difficulté provient du fait que l'on raisonne au niveau des voxels (équivalent tridimensionnel d'un pixel) donc de façon volumique pour les réactions chimiques et donc pour les espèces diffusantes. Ceci nécessite des équilibrages volumiques une fois qu'une

réaction est finalisée.

#### 1.1.1.2.1.1 Les automates cellulaires

D'un point de vue général, les automates cellulaires sont utilisés pour représenter l'évolution de systèmes dans le temps [93]. Ces systèmes sont constitués de briques élémentaires appelées cellules. L'évolution d'un système entre deux instants va correspondre à l'ensemble des variations de toutes les cellules qui le composent entre les deux instants suivant des règles définies. L'évolution de l'état d'une cellule entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$  va être conditionnée par l'état de ses cellules voisines à l'instant  $t_1$ . S. Wolfram [61] fut le premier à montrer que la complexité du comportement des automates cellulaires pouvait être utilisé afin d'expliciter des phénomènes physiques complexes même si ces derniers sont induits par des règles élémentaires.

Dans le paragraphe précédent, on a vu que les espèces étaient considérées par volumes élémentaires. Chaque unité de volume va correspondre à une cellule du système. La microstructure totale représentant le système est formée de l'ensemble des cellules soit au minimum 1 million de cellules dans une microstructure VCCTL. Au niveau de sa structure de données, la microstructure est conservée sous forme d'image composée d'un certain nombre de voxels. Chaque voxel est associé à une cellule et donc à une unité élémentaire de matière soit à une phase et une seule. Dans le VCCTL, les cellules peuvent aller de  $(0.25)^3 \mu\text{m}^3$  à  $1 \mu\text{m}^3$ . Le processus d'hydratation est matérialisé par les changements d'états (ici des changements de phase) successifs des voxels de la microstructure. Bien entendu, ce sont les règles utilisées pour déterminer ces changements d'état qui vont constituer l'implémentation du mécanisme de dissolution, diffusion/réaction présenté dans le paragraphe précédent. L'hydratation est réalisée par des cycles successifs. Au niveau des automates, chaque cycle correspond au passage d'un état à un autre. Au niveau du logiciel, chaque cycle est divisé en deux phases :

- la dissolution,
- la diffusion / réaction.

Chaque phase s'intéresse à des espèces (des phases) différentes et constitue à chaque fois un passage d'un état à un autre pour toutes les phases concernées (Figure 14).

Dans la phase de dissolution, le logiciel parcourt chaque voxel de la microstructure et ne considère que les voxels qui correspondent à des phases solubles. Ces voxels correspondent à ceux qui sont en contact avec l'eau (pixels de surface de grains). L'évolution des voxels concernés pour le cycle suivant va alors être déterminée par un ensemble de coefficients probabilistes et par leur environnement.

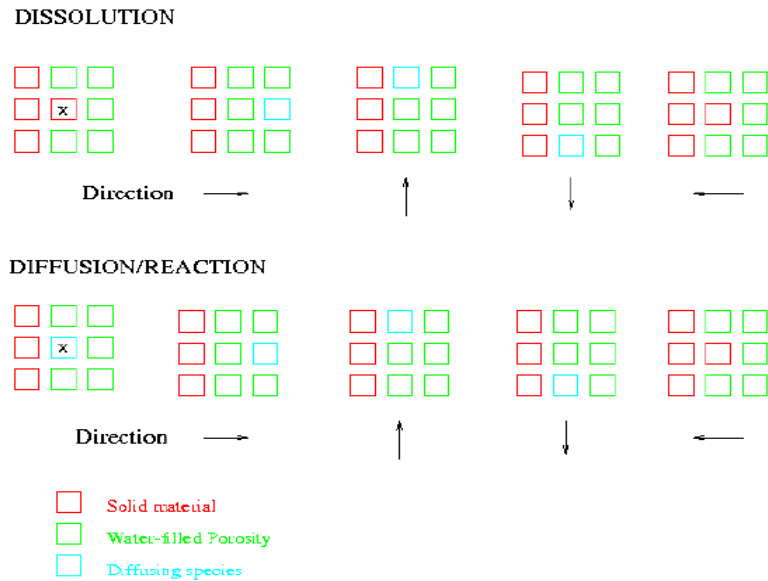


Figure 14 Modèle de dissolution, diffusion/réaction implémenté par les automates cellulaires dans CEMHYD3D (d'après Bentz 1997)

Par exemple, si l'on considère le voxel contenant une croix de la Figure 14, ce dernier peut :

- Soit être dissout : le voxel rouge est transformé en présence d'eau (voxel vert) et donne, dans la direction choisie pour sa dissolution, un voxel bleu d'espèces dissoute diffusante,
- Soit rester à sa place et ne pas se dissoudre : rien n'est modifié pour l'état suivant.

Dans la phase de diffusion/réaction, le logiciel parcourt à nouveau chaque voxel de la microstructure et ne considère cette fois-ci que les voxels qui correspondent à des espèces diffusantes, donc des espèces précédemment dissoutes. Encore une fois, l'évolution des voxels concernés pour ce cycle va être déterminée par un ensemble de coefficients probabilistes et par leur environnement.

Ici deux possibilités s'offrent à l'espèce diffusante :

- Réagir avec un autre voxel d'espèce diffusante dans le cadre d'une réaction chimique intervenant dans l'hydratation. Bien entendu, ceci seulement si l'autre espèce est à son voisinage direct.
- Continuer son déplacement dans l'eau contenue dans la porosité si aucune espèce avec qui il peut réagir se trouve à son voisinage direct.

Si on considère à nouveau la Figure 14 pour illustrer ceci, on voit que le voxel diffusant peut :

- Soit continuer à diffuser dans l'une des trois directions qui lui sont offertes,
- Soit réagir à la surface de la phase solide proche et précipiter à son tour en un nouveau voxel d'espèce solide.

## **1.2 Amélioration du modèle standard**

### **1.2.1 Evaluation du modèle à la lumière de la bibliographie**

Le VCCTL a été utilisé avec succès dans de nombreux cas [18], [19], [20], [21], [22], [23]. Cependant, en dépit de toutes ses qualités, le VCCTL dans sa version 5.0, ne peut pas être utilisé directement pour notre objectif puisqu'il ne peut pas simuler l'hydratation d'une pâte de ciment comportant un ajout non connu par le logiciel. Ceci vient du fait inhérent au VCCTL qui ne possède pas un caractère prédictif basé sur des lois physico-chimiques car comme nous l'avons vu ce dernier utilise des lois déterministes pour simuler l'hydratation.

Lors de la présentation du fonctionnement du VCCTL, il a néanmoins été brièvement évoqué que pour réaliser les simulations, le logiciel se servait de données expérimentales regroupées dans des bases de données. De ce point de vue, le logiciel est dynamique car il permet de réaliser différents essais sur un même ciment à condition de disposer d'une base de données associée à ce ciment. Cependant, il n'est pas possible de faire une expérience directement sur un ciment non connu. A ce niveau, il n'y a pas d'aspect dynamique.



### 1.2.1.1 Les équations générales d'hydratation

Certains choix effectués au niveau du modèle pour le mécanisme d'hydratation peuvent apparaître comme non totalement satisfaisants. Ces choix discutables concernent notamment les équations retenues ainsi que leur environnement d'application.

#### 1.2.1.1.1 Les équations générales du modèle du NIST

##### 1.2.1.1.1.1 Les équations implémentées

Pour l'implémentation du modèle, certains choix ont été faits au niveau des équations retenues pour l'hydratation. La littérature donne un certain nombre d'équations retenues pour le modèle [21], [24], [25], [26] qui sont les suivantes :

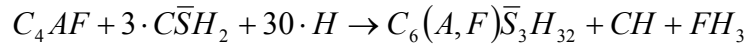
- Equations d'hydratation des silicates de calcium :
  - Equation 1 :
 
$$C_3S + 5.3 \cdot H \rightarrow C_{1.7}SH_4 + 1.3 \cdot CH$$
  - Equation 2 :
 
$$C_2S + 4.3 \cdot H \rightarrow C_{1.7}SH_4 + 0.3 \cdot CH$$
- Equations d'hydratation des aluminates et des alumino-ferrites de calcium en présence de sulfate de calcium :
  - Equation 3:
 
$$C_3A + 6 \cdot H \rightarrow C_3AH_6$$
  - Equation 4:
 
$$C_3A + 3 \cdot C\bar{S}H_2 + 26 \cdot H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$$
  - Equation 5:
 
$$2 \cdot C_3A + C_6A\bar{S}H_{32} + 4 \cdot H \rightarrow 3 \cdot C_4A\bar{S}H_{12}$$
  - Equation 6:
 
$$C_4AF + 3 \cdot C\bar{S}H_2 + 30 \cdot H \rightarrow C_6A\bar{S}H_{32} + CH + FH_3$$
  - Equation 7:
 
$$2 \cdot C_4AF + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 12 \cdot H \rightarrow 3 \cdot C_4A\bar{S}H_{12} + 2 \cdot CH + 2 \cdot FH_3$$
  - Equation 8 :
 
$$C_4AF + 10 \cdot H \rightarrow C_3AH_6 + CH + FH_3$$

- Equations de formation des C-S-H pouzzolaniques :
  - Equation 9 :
 
$$1.1 \cdot CH + S + 2.8 \cdot H \rightarrow C_{1.1}SH_{3.9}$$
  - Equation 10 :
 
$$C_{1.7}SH_4 + 0.5 \cdot H \rightarrow C_{1.1}SH_{3.9} + 0.6 \cdot CH$$
- Equations de formation du monochloro-aluminates de calcium hydraté :
  - Equation 11 :
 
$$C_3A + CaCl_2 + 10 \cdot H \rightarrow C_3A(CaCl_2)H_{10}$$
  - Equation 12 :
 
$$C_4AF + CaCl_2 + 14 \cdot H \rightarrow C_3A(CaCl_2)H_{10} + CH + FH_3$$
- Equation 13 : Réaction de conversion de l'anhydrite en gypse :
 
$$C\bar{S} + 2 \cdot H \rightarrow C\bar{S}H_2$$
- Equation 14 : Réaction de conversion de l'hémihydrate en gypse :
 
$$C\bar{S}H_{0.5} + 1.5 \cdot H \rightarrow C\bar{S}H_2$$
- Equations de formation de la Stratlingite :
  - Equation 15 :
 
$$2CH + AS + 6 \cdot H \rightarrow C_2ASH_8$$
  - Equation 16 :
 
$$CAS_2 + C_3A + 16 \cdot H \rightarrow 2 \cdot C_2ASH_8$$
  - Equation 17 :
 
$$CAS_2 + C_4AF + 20 \cdot H \rightarrow 2 \cdot C_2ASH_8 + CH + FH_3$$
- Equation 18 : Formation du monocarbo-aluminate de calcium hydraté:
 
$$3 \cdot C_4A\bar{S}H_{12} + 2 \cdot C\bar{C} + 18 \cdot H \rightarrow 2 \cdot C_4A\bar{C}H_{11} + C_6A\bar{S}_3H_{32}$$

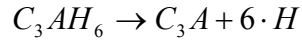
Toutefois, il est très important de noter que les équations qui sont fournies ici ne représentent pas la totalité des équations retenues par le modèle. En effet, certaines des équations effectivement implémentées dans le modèle ne sont pas référencées dans la documentation de CEMHYD3D. Leur connaissance ne peut donc résulter que d'une étude approfondie du code source du logiciel. C'est un travail que nous avons effectué et qui nous a demandé beaucoup de temps car CEMHYD3D et ses modules comportent un grand nombre de lignes de code. On peut donner certaines de ces équations non référencées dans un but

d'exemplification :

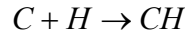
- Equation A : Formation d'AFt incorporant F :



- Equation B : Déshydratation de l'hydrogrenat :

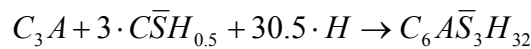


- Equation C : Hydratation de la chaux libre :

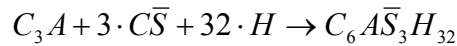


- Equations de réactions entre l'aluminate tricalcique et l'hémihydrate ou l'anhydrite :

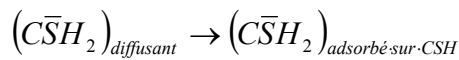
- Equation D :



- Equation E :



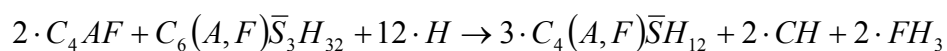
- Equation F : Réactions d'adsorption des sulfates à la surface de C-S-H :



#### 1.2.1.1.2 Modifications et améliorations

Le choix d'intégrer le VCCTL dans le développement de notre méthodologie est fondé sur ses qualités et sur le caractère éprouvé de son modèle [18], [19], [20], [21], [22] et [23]. Néanmoins, les équations choisies ne peuvent pas prétendre décrire de manière exhaustive l'intégralité des phénomènes de l'hydratation. Ces dernières peuvent être améliorées certaines pour affiner le modèle et être encore plus près de la réalité, mais aussi rediscutées à la lumière de nouveaux résultats.

Deux améliorations ont été proposées vis à vis des réactions additionnelles listées auparavant. D'une part, l'incorporation d'une partie de F dans l'ettringite (équation A) peut également intervenir dans les AFm formés par transformation de l'ettringite formée dans A [27], [28] :



L'incorporation d'une partie de F peut également intervenir dans  $C_3AH_6$  formé dans l'équation 8 par analogie avec ce qui est fait pour l'ettringite [27], [28].

D'autre part, S. Kamali [12] a étudié expérimentalement et numériquement, avec le VCCTL, l'hydratation de trois pâtes de ciment CEM I 52.5 de E/C=0.25, 0.4 et 0.5. Les simulations ont montré la formation de très faibles teneurs en AFm (Tableau 1)

<i>E/C</i>	<i>C-S-H</i> <i>modèle</i>	<i>C-S-H</i> <i>NIST</i>	<i>AFt</i> <i>modèle</i>	<i>AFt</i> <i>NIST</i>	<i>AFm</i> <i>modèle</i>	<i>AFm</i> <i>NIST</i>
0.25	44	42	2.5	2.9	5.2	0.3
0.40	46	47	2.5	2.8	5.4	0.1
0.50	45	47	2.5	2.4	5.3	0.2

*Tableau 1 Comparaison des proportions volumiques prédites par le modèle de CEMHYD3D du NIST et par les calculs prédits par le modèle pour trois CEM I hydratés (d'après Kamali 2003 [12])*

L'origine de cette différence est due à une trop importante quantité de  $C_3AH_6$  formée en relation avec les équations 3 et 9. En effet, les résultats de la littérature ([29], [30], [31], [27]) indiquent bien des quantités plus faibles de  $C_3AH_6$ : toutes les études des produits d'hydratation des aluminates calciques des ciments Portland pour des températures ordinaires, indiquent que les produits majoritaires sont l'ettringite et les AFm. Ces proportions étant variables en fonction de la quantité de calcite du ciment qui stabilise l'ettringite et le monocarboaluminate de calcium hydraté à la place du monosulfoaluminate de calcium hydraté. Ainsi à température ordinaire, dès que des sulfates ou des carbonates sont présents dans le milieu réactionnel, il n'y a pas à court terme de formation de  $C_3AH_6$ .

Donc même si les équations 3 et 9 sont correctes et leur emploi compréhensible, leur implémentation au niveau du code semble être en revanche inappropriée. Il faut donc modifier cette implémentation en jouant notamment sur les coefficients probabilistes qui régissent les interactions entre espèces.

### 1.2.2 Amélioration du modèle standard : les équations

Cette partie est essentiellement consacrée au travail effectué sur le logiciel VCCTL suite à l'étude critique du logiciel qui a été faite dans la partie précédente. Le travail effectué est de nature purement informatique et touche à l'implémentation concrète du modèle d'hydratation du VCCTL. La description du fonctionnement du module d'hydratation de CEMHYD3D est

donc ici encore plus poussée que dans la partie précédente.

#### **1.2.2.1 Fonctionnement du VCCTL du point de vue informatique / Structure logicielle du VCCTL**

Le fonctionnement du VCCTL du point de vue informatique qui est représenté schématiquement sur la Figure 15, peut être détaillé comme suit, en partant de la gauche vers la droite :

- L'utilisateur dispose d'interfaces HTML pour communiquer avec le logiciel. En particulier, pour rentrer des données au logiciel, les interfaces disponibles sont des formulaires HTML.
- Les formulaires HTML vont ensuite créer des fichiers textes pour stocker les données qui leur ont été fournies par l'utilisateur.
- Parallèlement à cela, pour exécuter les actions voulues par l'utilisateur, les interfaces HTML vont appeler des programmes exécutables écrits en langage C [63].
- Ces exécutables C constituent les parties du code qui réalisent concrètement toutes les actions autorisées par les fonctionnalités du VCCTL. Les exécutables C puisent leurs données dans les fichiers texte générés par les interfaces HTML. Mais pas seulement, ils utilisent aussi les données dans des fichiers image contenant la microstructure.
- La conséquence du travail de ces exécutables est la génération d'un certain nombre de données de sortie. Comme les interfaces HTML, les exécutables C vont stocker ces données dans des fichiers textes. Ils utilisent également des fichiers image lorsque les données de sortie sont des microstructures.
- En parallèle de cela, les exécutables C vont à leur tour appeler des interfaces HTML pour la mise en forme des données de sortie et leur présentation à l'utilisateur.
- Pour ce faire, les interfaces HTML vont aller chercher leur données nécessaires dans les fichiers texte et image précédemment générés par les exécutables C.

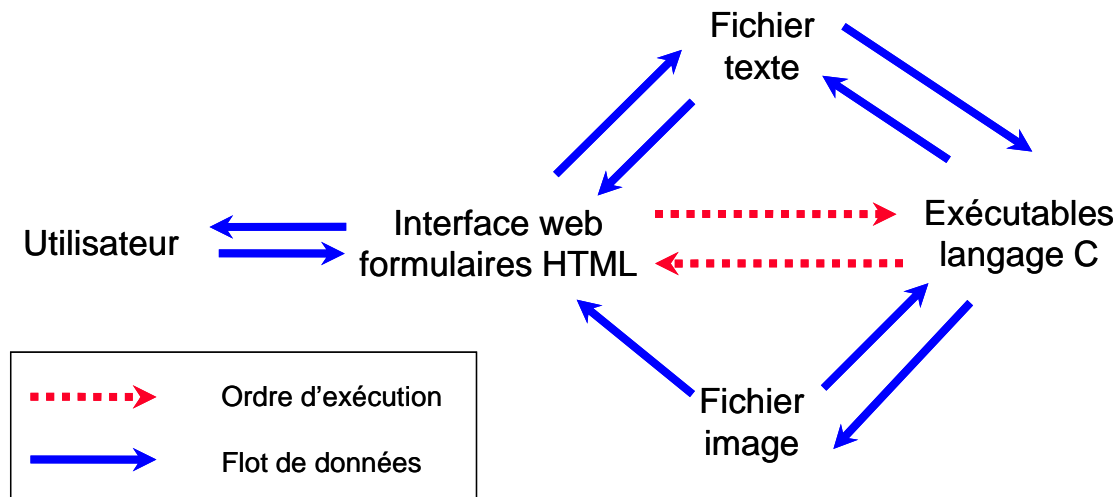


Figure 15 Structure de fonctionnement informatique du VCCTL

### 1.2.2.2 L'implémentation du mécanisme d'hydratation dans CEMHYD3D / Travail de compréhension du code

Comme tout travail de modification d'un programme informatique, il passe tout d'abord par un travail de compréhension du code existant. C'est précisément l'objet du présent paragraphe sur le code de CEMHYD3D qui comporte 20000 lignes de code en C. Décrire le travail de compréhension, revient à décrire le travail de recherche mené à travers le code pour assimiler le modèle avec les automates cellulaires et remonter aux équations d'hydratation. En effet, il faut faire le lien entre ces équations et la manière dont elles sont implémentées pour pouvoir éventuellement en ajouter de nouvelles ou les modifier.

#### 1.2.2.2.1 Les difficultés de compréhension propres à CEMHYD3D

Les difficultés de compréhension propres à CEMHYD3D viennent de la manière dont est implémenté le mécanisme d'hydratation avec les automates cellulaires. Ces difficultés ont trois sources principales :

- La fragmentation de l'implémentation des équations d'hydratation :  
 Dans le modèle à automates, on se place du point de vue des espèces qui vont interagir entre elles, l'implémentation d'une équation va être morcelée en plusieurs parties, chacune touchant au traitement d'une espèce intervenant dans l'équation.  
 D'autre part, indépendamment de la fragmentation imposée par le choix du modèle

d'implémentation, il existe une fragmentation plus personnelle en rapport avec des choix de programmation. En effet, le langage de programmation est le C qui n'induit pas de prototypage strict pour le traitement de tous les paramètres liés à une espèce.

- Les choix des valeurs des différents coefficients probabilistes associés aux diverses interactions entre espèces :

Les interactions entre les différentes espèces sont régies par un ensemble de coefficients probabilistes qui régissent les probabilités d'occurrence des réactions.

Ici le problème de compréhension n'est plus purement informatique. Il faut remonter à la source physique ou chimique qui a conduit à postuler telle ou telle valeur pour un coefficient.

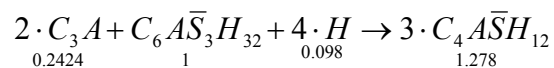
- Les choix personnels faits au niveau de la transformation des équations d'hydratation en mécanisme d'interaction entre espèces :

L'absence de prototypage strict laisse des libertés quant à l'implémentation des mécanismes. Ceci nécessite un traitement au cas par cas des équations.

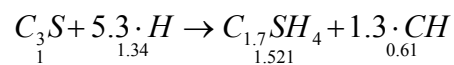
#### 1.2.2.2.2 L'exemple de deux équations d'hydratation dans CEMHYD3D

Afin d'illustrer tout ceci, les implémentations de deux équations d'hydratation du ciment vont être présentées en détail. Les deux équations choisies sont les équations 5 et 1 :

- Equation 5 :



- Equation 1 :



Les coefficients volumiques sont aussi donnés en dessous des équations molaires. Ces coefficients sont obtenus à partir des coefficients stœchiométriques molaires en utilisant les masses molaires et volumiques des espèces. On ramène ensuite une espèce de référence à 1 et on déduit les autres coefficients en fonction de cette unité. Ce sont des coefficients stœchiométriques volumiques qui sont utilisés car le mécanisme d'hydratation agit sur des volumes d'espèce. En effet, ce sont des voxels des différentes espèces qui sont considérés pour faire évoluer la microstructure. Les équilibres réactionnels doivent donc se faire en volume.

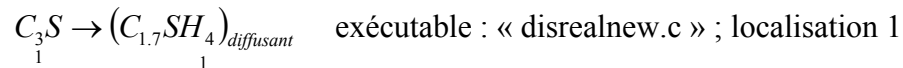
Pour bien illustrer la fragmentation, on indique pour chaque partie du mécanisme une idée de localisation dans les exécutables concernés. Le terme de localisation désigne un ensemble d'instructions regroupées accomplissant toutes la même action pour les différentes espèces.

#### 1.2.2.2.1 Première étape : dissolution

La première phase des deux réactions est la dissolution des espèces qui vont réagir :

##### 1.2.2.2.1.1 Equation 1

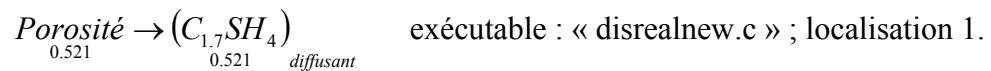
Composante 1 : dissolution



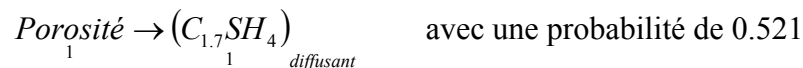
On respecte bien la stœchiométrie volumique de disparition de  $C_3S$  suivant l'équation 1. Puisque l'unité de travail est le voxel, on a transformation d'un voxel de  $C_3S$  en un voxel de C-S-H diffusant. On voit qu'en fait la dissolution réalise directement la réaction, ceci en raison du fait que  $C_3S$  réagit uniquement avec de l'eau. On n'a donc pas besoin d'attendre après un éventuel contact avec une autre espèce. La réalisation de cette première composante lors de la phase de dissolution est soumise à un test de probabilité dont la valeur est réglée par l'utilisateur.

Composante 2 : rééquilibrage pour respecter la stœchiométrie volumique

- Résultat :



- Implémentation :



Pour respecter la stœchiométrie volumique de la réaction décrite par l'équation 1, on constate qu'il faut former du C-S-H supplémentaire. Le logiciel va alors, pour chaque pixel de  $C_3S$  qui



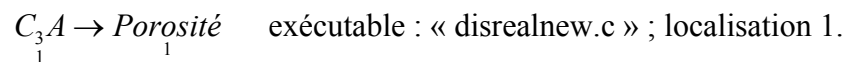
se transforme en C-S-H diffusant, transformer de la porosité en C-S-H diffusant. Il consomme de la porosité pour conserver un volume constant de la microstructure.

Cependant il y a un problème au niveau de l'implémentation : on ne peut pas transformer des fractions de voxels. Pour contourner ce problème, on associe une probabilité d'occurrence à la composante 2. Cette probabilité correspond au coefficient stœchiométrique volumique. Ainsi on transforme des voxels entiers à chaque occurrence de réaction et donc sur un grand nombre de réactions, la stœchiométrie est respectée.

#### 1.2.2.2.1.2 Equation 5

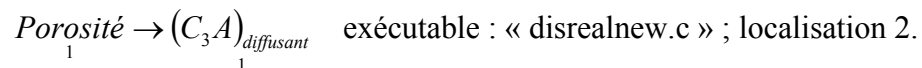
Composante 1 : Point de vue de  $C_3A$  : Transformation en espèce diffusante

- Sous-composante 1-1 : Dissolution de  $C_3A$



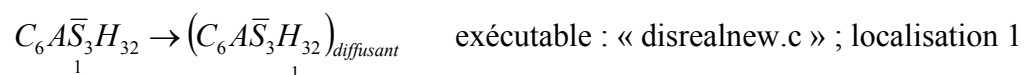
Un voxel de  $C_3A$  est transformé en poros  . Il est à noter que cette r  action de dissolution se produit aussi pour du  $C_3A$  orthorhombique. Ici encore, un coefficient probabiliste r  glable par l'utilisateur est associé à l'occurrence de cette transformation.

- Sous-composante 1-2 : Cr  ation de l'esp  ce diffusante



Un voxel de poros   est transformé en esp  ce diffusante de  $C_3A$ . Il faut pr  ciser que le voxel de poros   est choisi au hasard dans la microstructure et transformé sur place en esp  ce diffusante. Une telle m  thodologie est employ  e pour simuler la grande mobilit   de  $C_3A$  dans la microstructure pour r  agir. On voit que la localisation dans le code de cette action est diff  rente car c'est un r   quilibrage global commun à plusieurs r  actions impliquant  $C_3A$ .

Composante 2 : Point de vue de l'ettringite ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ) : Transformation en esp  ce diffusante

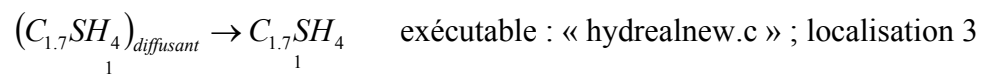


Un voxel d'ettringite est transformé en un voxel d'ettringite diffusante. Un coefficient probabiliste réglable par l'utilisateur est associé à l'occurrence de cette transformation.

#### 1.2.2.2.2.2 Deuxième étape : réaction

Après cette première étape de dissolution, il vient la deuxième étape qui est celle de réaction.

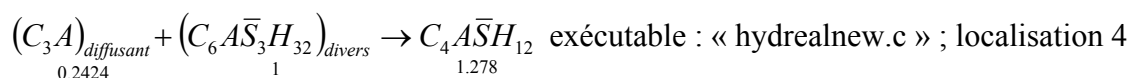
##### 1.2.2.2.2.1 Equation 1



En fait, il n'y a pas vraiment de réaction. L'espèce diffusante précipite en espèce solide si elle rencontre un support (phase solide) adapté. Ce support peut être par exemple du C-S-H, du C<sub>3</sub>S, du C<sub>2</sub>S (on voit ici l'aspect interchangeable entre les C-S-H produits des équations 1 ou 2). Un voxel diffusant devient donc un voxel solide. Cette nouvelle étape de réaction ne se situe plus dans le même exécutable et se trouve donc sur une nouvelle localisation dans le code.

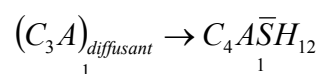
##### 1.2.2.2.2.2 Equation 5

Composante 1 : Point de vue de C<sub>3</sub>A : Réaction de C<sub>3</sub>A diffusant avec diverses ettringites



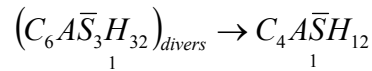
On note ici que le C<sub>3</sub>A diffusant peut réagir avec diverses formes d'ettringite : ettringite simple (solide ou diffusante), ettringite riche en fer (solide ou diffusante).

- Sous-composante 1-1 : Transformation du C<sub>3</sub>A diffusant

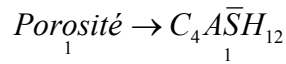


avec une probabilité de 0.2424 pour respecter la stœchiométrie volumique.

- Sous-composante 1-2 : Transformation de l'ettringite concernée

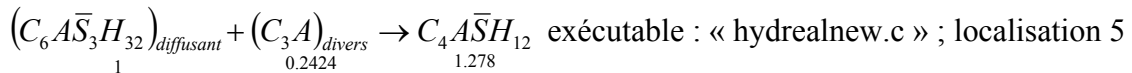


- Sous-composante 1-3 : Ré-équilibrage en  $C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$  pour respecter la stoechiométrie volumique de la réaction



avec une probabilité de : 1.278 nécessaires – 1.2424 déjà formés

Composante 2 : Point de vue de l'ettringite : Réaction d'une ettringite diffusante avec divers  $C_3A$



C'est exactement la même méthode que pour la composante 1 pour la décomposition en sous composantes, à part que l'espèce diffusante est l'ettringite et que les phases rencontrées sont diverses formes de  $C_3A$ .

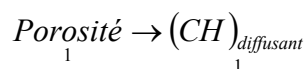
#### 1.2.2.2.2.3 Troisième étape : Rééquilibrages en produits et réactifs secondaires

La dernière partie du mécanisme réactionnel concerne le rééquilibrage en produits et réactifs secondaires qui ne sont pas considérés dans les étapes précédentes.

##### 1.2.2.2.2.3.1 Equation 1

Composante 1 : Rééquilibrage en CH :

- Sous-composante 1-1 : Transformation de Porosité en CH diffusant



avec une probabilité de 0.61 pour respecter la stœchiométrie volumique.

Exécutable : « disrealnew.c » ; localisation 6

- Sous-composante 1-2 : Précipitation de CH diffusant

$$(CH)_{diffusant} \rightarrow CH_1 \text{ exécutable : « hydrealnew.c » ; localisation 7}$$

On voit encore une fois un mécanisme fragmenté en deux parties pour simuler la mobilité de CH dans la microstructure. Il s'agit à ce niveau d'un rééquilibrage en CH global qui est commun à plusieurs équations.

Composante 2 : Rééquilibrage pour prendre en compte la perte en eau :

$$Porosit\acute{e}_{1.34} \rightarrow Porosit\acute{e}_1 \cdot vide \text{ exécutable : « disrealnew.c » ; localisation 8}$$

Cette composante ne se produit que si l'hydratation se déroule en conditions non saturées pour l'hydratation. De l'eau (la porosité dans le logiciel) est transformée en porosité vide. Il s'agit encore une fois d'une section de code qui effectue un ré-équilibrage global en eau pour la plupart des équations d'hydratation.

#### 1.2.2.2.3.2 Equation 5

$$Porosit\acute{e}_{0.098} \rightarrow Porosit\acute{e}_{0.098} \cdot vide \text{ exécutable : « disrealnew.c » ; localisation 8}$$

C'est ici exactement la même méthode que pour l'équation 1.

Ces deux exemples assez exhaustifs d'implémentation d'équations montrent bien la complexité du modèle avec des particularités et des spécificités pour chaque équation. On a vu également que certaines composantes réactionnelles d'une équation intervenaient aussi pour d'autres équations. Tout ceci laisse voir la nature conséquente du travail de compréhension à effectuer sur le code de CEMHYD3D dans le cadre de la thèse. En effet, pour pouvoir modifier le code, il faut le comprendre et en avoir une excellente maîtrise. Et donc cette maîtrise ne peut être atteinte qu'en ayant compris et décortiqué la quasi totalité des implémentations des diverses équations d'hydratation, documentées ou pas.

### 1.2.2.3 Travail de modification du code à la lumière de la bibliographie

Ce paragraphe est destiné à présenter de manière un peu plus concrète (informatique et algorithmique) les modifications évoquées précédemment. En effet, grâce au détail plus poussé du code qui a été fait depuis le début de cette partie, on est à même de mieux expliquer les détails des points d'intervention pour la modification du code.

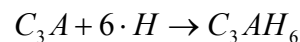
#### 1.2.2.3.1 Partie associée à $C_3AH_6$

On considère tout d'abord le cas de la modification de l'implémentation des équations d'hydratation d'un ciment Portland sans ajout. On a vu dans ce qui précède que des modifications touchant aux équations de formation de  $C_3AH_6$  sont nécessaires.

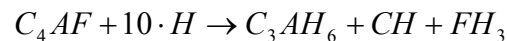
##### 1.2.2.3.1.1 Emplacement des équations

L'implémentation des équations touchant à  $C_3AH_6$ , sans détailler les sous-composantes de rééquilibrage pour la stoechiométrie volumique, sont les suivantes :

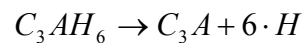
- Equation 3 :



- Equation 8 :

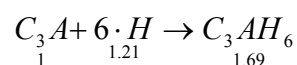


- Equation B : Déshydratation de l'hydrogrenat :



##### 1.2.2.3.1.1.1 Equation 3

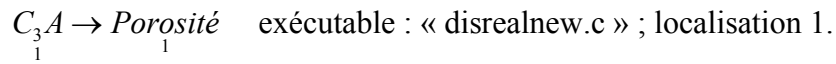
L'équation avec sa stoechiométrie :



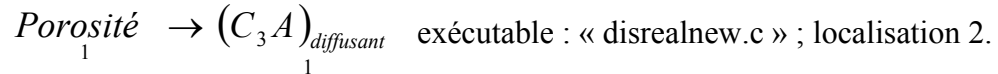
Elle se décompose en :

- Dissolution :

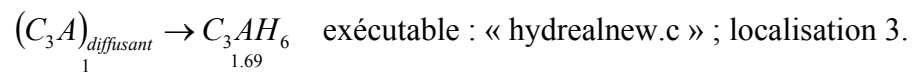
- Composante 1 :



- Composante 2 :



- Réaction :

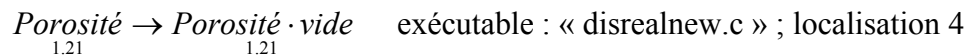


Cette réaction est en fait double. Elle a en effet deux probabilités d'occurrence différentes associées chacune à un cas spécifique :

- La première possibilité est la nucléation spontanée de  $C_3AH_6$  à partir de  $C_3A$  diffusant. Aucune condition de voisinage n'est nécessaire. On teste simplement cette possibilité en premier avant de tester les autres possibilités de réaction pour  $C_3A$ .
- La seconde possibilité est la précipitation de  $C_3A$  diffusant sur un cristal de  $C_3AH_6$  déjà existant.

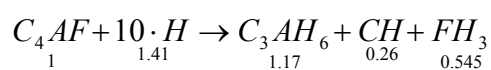
Il y a donc ici des considérations de milieu mais également une probabilité spécifique de croissance du cristal  $C_3AH_6$ .

- Rééquilibrage :



### 1.2.2.3.1.1.2 Equation 8

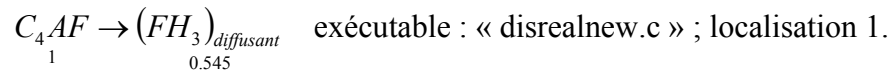
L'équation avec sa stœchiométrie :



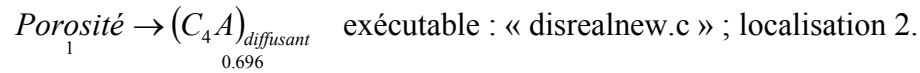
Elle se décompose en :

- Dissolution :

- Composante 1 :



- Composante 2 :

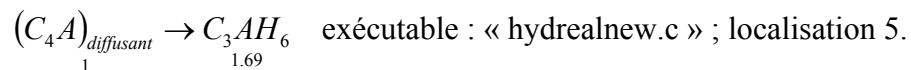


Cette dissolution est plus compliquée à comprendre. La composante 1 est en fait une réaction comme c'était le cas pour l'équation 1 avec  $C_3S$ . On transforme donc directement le réactif en produit de réaction.

La composante 2 est une sorte de rééquilibrage avec formation de l'espèce réactive diffusante. L'explication de la stoechiométrie est la suivante. Le F de  $C_4AF$  a été consommé par la composante 1. L'espèce diffusante créée est donc  $C_4A^*$  (écriture utilisée dans le modèle pour désigner les formes diffusantes des espèces). Elle n'a aucune réalité chimique mais c'est un intermédiaire dans le mécanisme à automates. En fait ce n'est pas  $C_4A$  qui est créé mais  $C_3A$ . On met juste un nom différent pour pouvoir identifier la provenance. Il faut donc faire un rééquilibrage stœchiométrique volumique pour tenir compte de la perte en F mais également en C. Donc, pour 1  $C_4AF$  qui disparaît, on ne forme que 0.696  $C_4A$  diffusant.

- Réaction :

- Composante 1 :



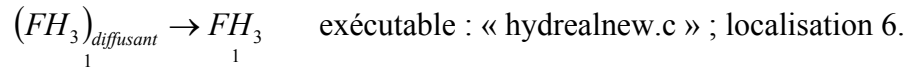
Cette réaction est en fait double. Elle a en effet deux probabilités d'occurrence différentes associées chacune à un cas spécifique :

- La première possibilité est la nucléation spontanée de  $C_3AH_6$  à partir de  $C_4A$  diffusant. Aucune condition de voisinage n'est nécessaire. On teste simplement cette possibilité en premier avant de tester les autres possibilités de réaction pour  $C_4A$ .
- La seconde possibilité est la précipitation de  $C_4A$  diffusant au contact d'un cristal de  $C_3AH_6$  déjà existant.

Il y a donc ici des considérations de milieu mais également une probabilité

spécifique de croissance du cristal de  $C_3AH_6$ . En fait, cette composante est la même que celle de la réaction 3. Elle est juste réalisée à un autre endroit toujours pour différencier la provenance entre  $C_4A$  et  $C_3A$ .

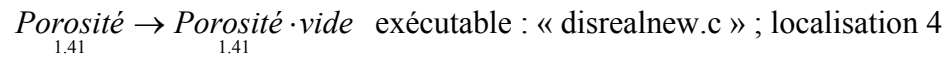
- Composante 2 :



On a la précipitation de l'espèce diffusante sur un support.

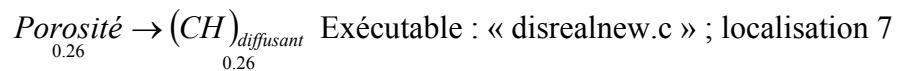
- Rééquilibrage :

- Composante 1 :

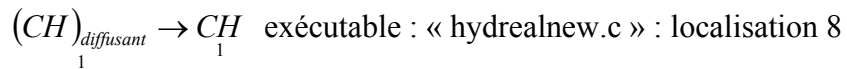


- Composante 2 :

- Sous-composante 1-1 : Transformation de Porosité en CH diffusant

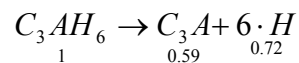


- Sous-composante 1-2 : Précipitation de CH diffusant



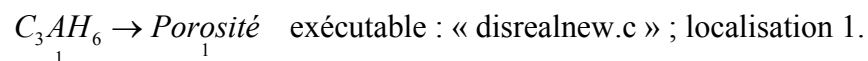
### 1.2.2.3.1.1.3 Equation B

L'équation avec sa stoechiométrie :



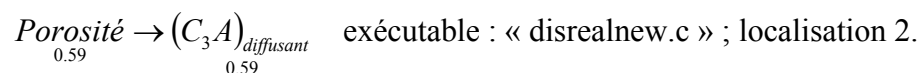
Ici, on n'a qu'une dissolution :

- Composante 1 :



Cette dissolution est également soumise à une probabilité.

- Composante 2 :



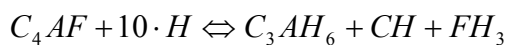
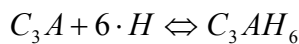


### 1.2.2.3.1.2 Modifications réalisées

Dans ce qui précède, on a décomposé tout le mécanisme d'implémentation des équations ayant un rapport avec  $C_3AH_6$ . Cette décomposition étant effectuée, on peut alors décrire l'action menée pour modifier les résultats obtenus pour la formation de  $C_3AH_6$ . Cette action a consisté essentiellement à modifier des coefficients probabilistes des équations 3 et 8. Ces coefficients sont ceux qui gèrent la nucléation et la croissance de cristal de  $C_3AH_6$  à partir des espèces diffusantes  $C_3A$  et  $C_4A$ . Ces coefficients devaient être réduits au profit de ceux des équations 4, 5, 6 et 7 qui produisent l'ettringite et l'AFm.

#### 1.2.2.3.1.2.1 Action sur la redissolution de $C_3AH_6$ ; Utilisation du paramètre P

Le travail d'analyse du code a permis de trouver un moyen d'action sur ces équations. Le mécanisme réactionnel n'est pas implémenté en sens unique mais à double sens. Ceci simule ainsi le principe d'équilibre réactionnel propre à l'équation. Ainsi on a dans le modèle :



La réaction en sens inverse qui est la dissolution de  $C_3AH_6$  est paramétrable au niveau du modèle en réglant la valeur d'une variable que nous appellerons P. La valeur par défaut est fixée à 10. Si l'on diminue cette valeur, on augmente la probabilité de dissolution. Un travail de test de l'influence de ce paramètre a alors été effectué. Pour ce faire, des simulations d'hydratation ont été réalisées sur un même ciment avec différentes valeurs de ce paramètre. Tous les autres paramètres d'hydratation étaient les mêmes entre les différentes simulations. La Figure 16 présente les résultats comparés de ces simulations pour l'influence du paramètre P sur la formation de  $C_3AH_6$ . Ceci montre bien l'influence significative du paramètre P sur la formation de  $C_3AH_6$ . Plusieurs remarques peuvent être faites. D'une part, la réduction de la valeur du paramètre P se traduit par une réduction de la formation de  $C_3AH_6$ . D'autre part, on constate aussi l'existence d'un effet limite de l'influence de P. En effet, pour les valeurs de  $P=0.01$  et  $P=0.001$  les courbes d'évolution sont confondues. On peut donc choisir une valeur de  $P=0.01$  comme valeur pour obtenir une atténuation maximale de la formation de  $C_3AH_6$  dans le modèle.

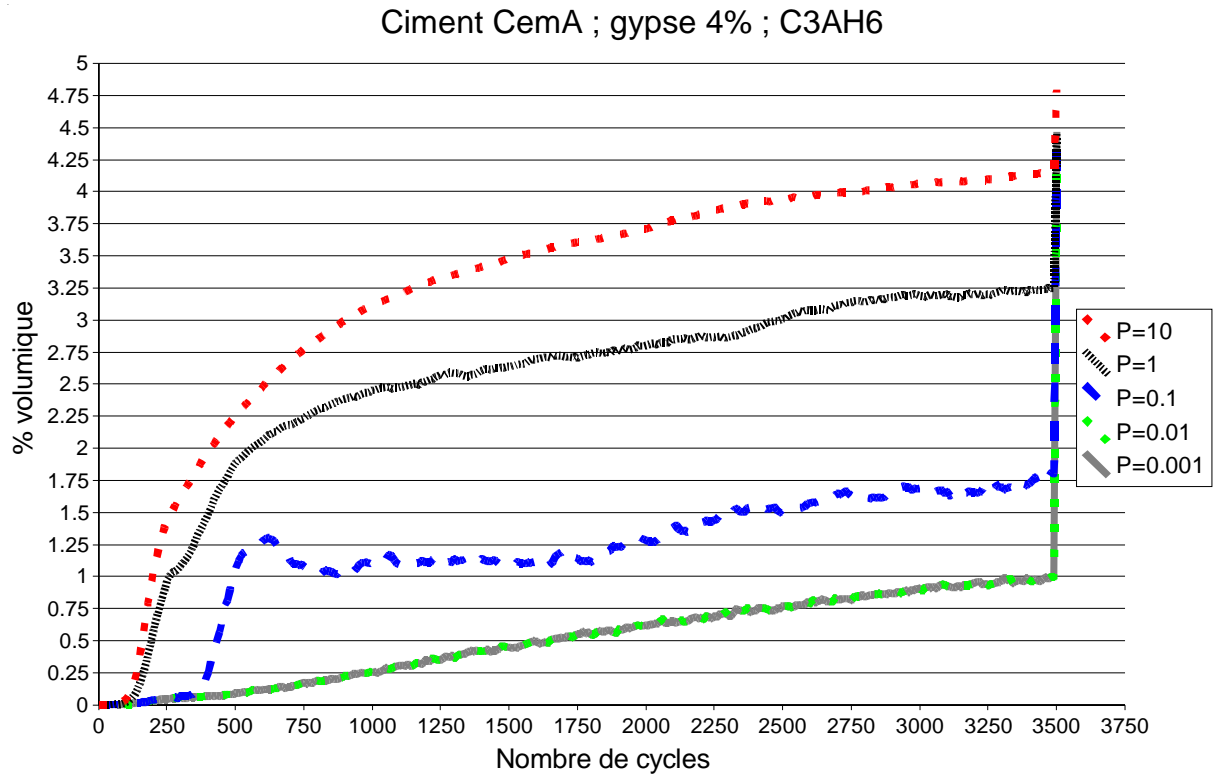


Figure 16 Evolution des pourcentages volumiques de la phase  $C_3AH_6$  en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour différentes valeur du paramètre P

Le dernier point notable sur cette courbe est la formation brusque et massive de  $C_3AH_6$  lors du dernier cycle d'hydratation qui conduit à la fin quasiment aux mêmes quantités de  $C_3AH_6$ . Une telle précipitation constitue un écart de validité du modèle par rapport à la réalité physique. Et donc, plus on diminue la valeur de P et plus cette irrégularité devient importante.

#### 1.2.2.3.1.2.2 Contrôle du début de la formation de $C_3AH_6$ ; Essai d'implémentation du critère C

##### Insuffisances du paramètre P

Même si l'action du paramètre P permet de limiter la formation de  $C_3AH_6$  au cours de l'hydratation, elle est toutefois insuffisante. En effet,  $C_3AH_6$  se forme déjà avant que les réactions de formation d'AFm et d'AFt soient déstabilisées par épuisement des sulfates dans le milieu (Figure 17). Cette simulation est effectuée avec une valeur de  $P=0.01$  devant conduire à la formation minimale de  $C_3AH_6$ . On voit que  $C_3AH_6$  commence à se former avant que les AFm se stabilisent (vers 1000 cycles d'hydratation).

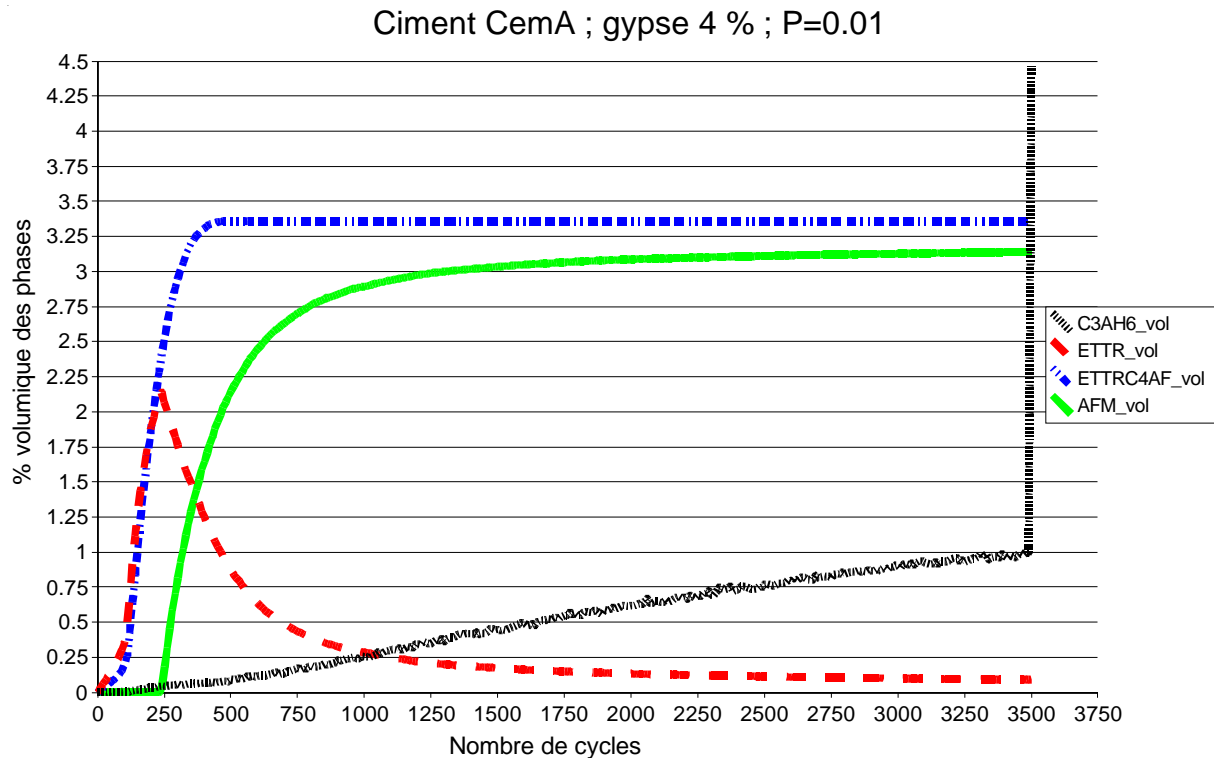


Figure 17 Evolution des pourcentages volumiques des phases hydrates issues de la consommation des aluminates en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour  $P=0.01$

### Ajout du critère C

Afin d'essayer de changer la quantité de  $C_3AH_6$  formé, une modification du modèle a été effectuée. Cette modification a consisté en l'introduction d'un critère C conditionnant la possibilité d'occurrence des deux réactions de formation de  $C_3AH_6$  précédemment présentées. Sur le plan de l'implémentation informatique, ce critère intervient au niveau des réactions de nucléation spontanée des espèces diffusantes de  $C_3A$  et  $C_4A$  (issu de  $C_4AF$ ) en  $C_3AH_6$  ainsi qu'au niveau des réactions de précipitation de  $C_3AH_6$  à partir des  $C_3A$  et  $C_4A$  diffusants sur du  $C_3AH_6$  déjà formé.

Ce critère correspond à une valeur en voxels qui peut être fixée par l'utilisateur. Cette valeur est comparée à la somme en voxels des espèces pouvant conduire à la formation d'AFm à l'exception de  $C_3A$  et  $C_4AF$ . Cette somme comprend :

- les voxels d'ettringite solides et diffusants
- les voxels de sulfates de calcium solides et diffusants
- les voxels de sulfates alcalins solides et diffusants

On implémente ainsi l'idée de limiter la formation de  $C_3AH_6$  tant que des espèces « sulfates » sont présentes dans le milieu et peuvent contribuer à la formation d'AFm/AFt. Une fois que l'utilisateur fixe une valeur pour le critère, alors les réactions de formation de  $C_3AH_6$  ne peuvent pas se produire tant que la valeur de la somme évoquée précédemment n'est pas inférieure à ce critère. La Figure 18 présente le résultat d'une simulation effectuée avec le modèle modifié implémentant le critère C.

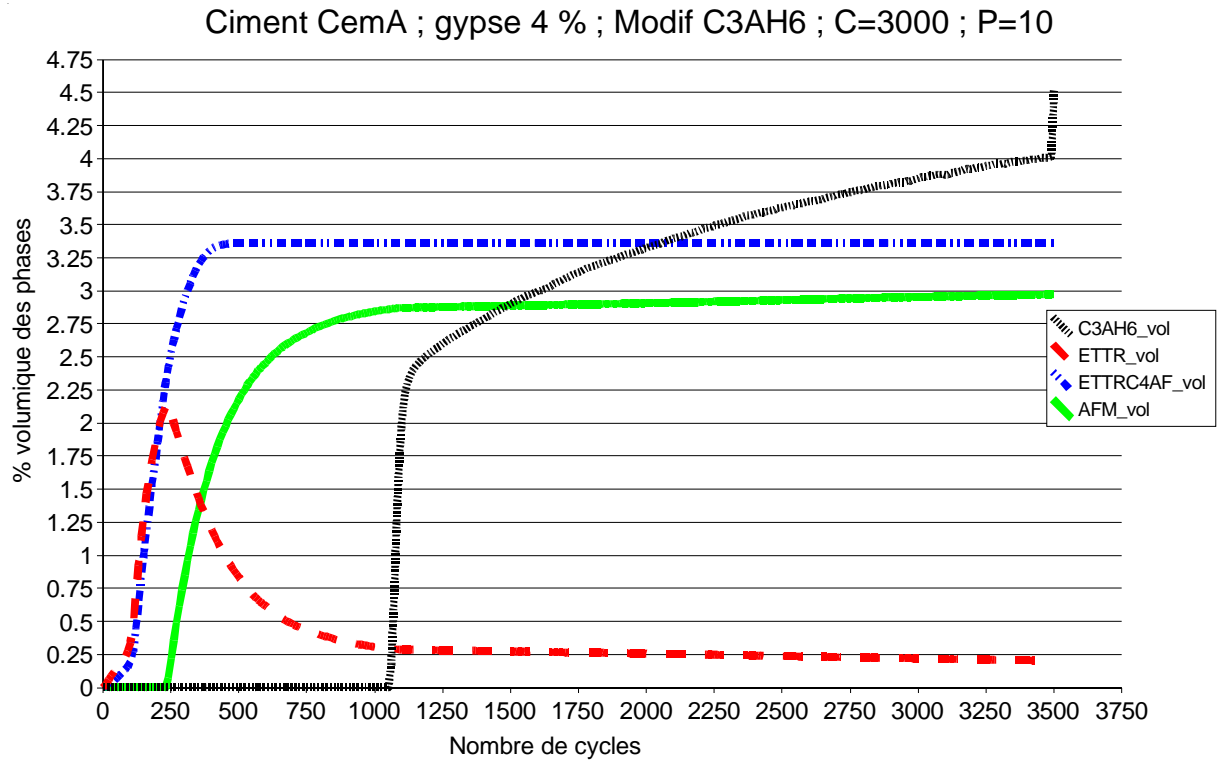


Figure 18 Evolution des pourcentages volumiques des phases hydrates issues de la consommation des aluminates en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour C=3000 Modèle modifié

Afin de bien montrer l'influence du critère C, la valeur de P a été laissée à 10 (valeur standard). Ainsi, lorsque la valeur correspondant à celle du critère est atteinte pour la somme des voxels d'espèces sulfatées, la formation de  $C_3AH_6$  est rapide et forte. On voit bien sur ce graphique que le critère joue parfaitement son rôle en empêchant toute formation de  $C_3AH_6$  pour un temps donné. Ceci permet à l'AFm de se former convenablement.

L'utilisation de ce critère se trouve limitée par le fait que c'est l'utilisateur qui doit fixer cette valeur sans méthodologie précise pour sa détermination. Une valeur trop faible du critère interdit toute formation de  $C_3AH_6$  et une valeur trop forte peut perturber la formation des AFm comme avec le modèle actuel. La Figure 19 présente l'exemple d'une valeur de C

inadaptée fixée à 10000. On voit que la formation de  $C_3AH_6$  est alors autorisée alors que la formation d'AFm n'a pas atteint son maximum. On ralentit ainsi cette formation à partir du moment où  $C_3AH_6$  commence à se former. Ainsi les quantités d'AFm formées sont inférieures à celles que l'on trouve sur l'exemple représenté sur la Figure 18.

Si l'on revient sur le cas de la Figure 18, la valeur du critère doit être fixée à 3000 pour donner des résultats en accord avec la réalité expérimentale. Cependant, si cette valeur est adaptée pour le ciment utilisé sur la simulation présentée, il ne l'est pas forcément pour d'autres types de ciments. Aussi, cette modification nécessite un affinage supplémentaire visant à rendre le calcul de la valeur de C automatique en fonction du type de ciment ou du moins en fonction du moment adapté pour le début de la formation de  $C_3AH_6$  au cours de l'hydratation. Le critère C n'est donc pas utilisé dans le reste du travail présenté dans le manuscrit. L'affinement de son utilisation est donc laissé en perspectives de futurs travaux. On peut notamment envisager, une fois une loi d'évolution définie, une calibration à l'aide d'expériences de DRX.

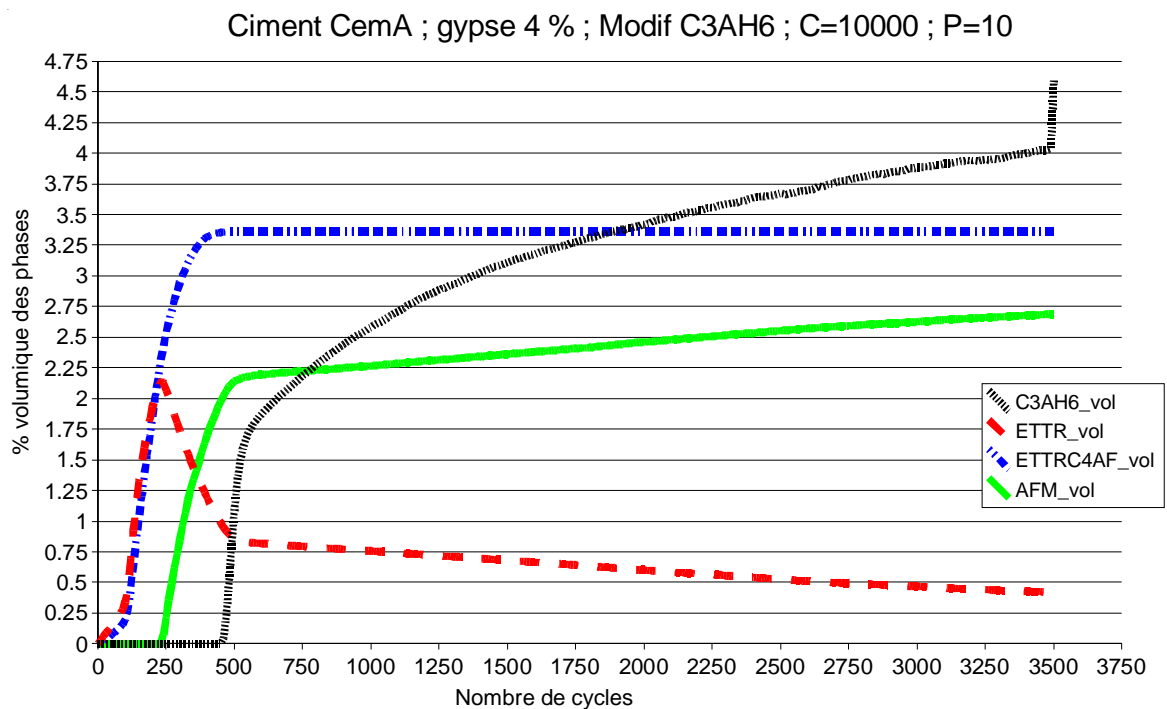


Figure 19 Evolution des pourcentages volumiques des phases hydrates issues de la consommation des aluminates en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour C=10000 Modèle modifié

### 1.2.2.3.2 Modification du modèle pour la réduction des aluminates diffusants

Le reste du travail effectué sur le modèle standard est en relation avec la résolution du problème présenté lors du commentaire de la Figure 16 et qui est la formation massive de  $C_3AH_6$  lors du dernier cycle d'hydratation. La raison de cette formation massive est liée à l'essence algorithmique du modèle du NIST. Le modèle utilise des espèces diffusantes dont les déplacements et les contacts implémentent l'occurrence des diverses réactions d'hydratation. Lors du dernier cycle d'hydratation, toutes les espèces diffusantes sont éliminées du milieu en étant transformées en espèces solides. Dans le cas présent, la formation de  $C_3AH_6$  est due à l'élimination des espèces diffusantes  $C_3A$  et  $C_4A$  (ce dernier est issu de  $C_4AF$ ) du milieu réactionnel.  $C_3AH_6$  n'est donc pas la seule phase concernée par une augmentation brusque de sa quantité lors du dernier cycle d'hydratation, c'est en revanche la seule pour laquelle cette formation soit si importante par rapport à la quantité formée lors du reste de l'hydratation. Il convenait donc de travailler sur les quantités des espèces aluminates diffusantes  $C_3A$  et  $C_4A$  présentes dans le milieu.

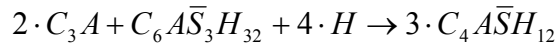
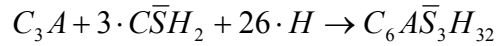
Le but à atteindre était la réduction des aluminates diffusants dans le milieu tout en essayant de conserver au maximum la pertinence du modèle pour les autres réactions. Une première approche a porté sur l'étude de la formation des espèces diffusantes  $C_3A$  et  $C_4AF$ . Pour réduire les aluminates diffusants formés il est possible d'envisager de réduire la dissolution de ces deux phases. Cependant, les cinétiques de dissolution sont conformes à ce que l'on peut observer sur un plan expérimental et il n'est donc pas possible de changer ce point sans altérer la pertinence du modèle. Si l'on ne doit pas réduire les quantités d'aluminates diffusants formées à la source, il faut alors les réduire une fois qu'elles sont dans le milieu réactionnel. Pour cela nous nous sommes axés sur l'ajout au modèle du VCCTL d'équations consommant les aluminates.

#### 1.2.2.3.2.1 Implémentation de la formation d'une phase AFm riche en fer

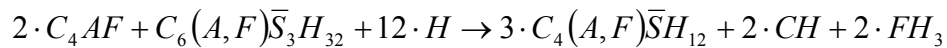
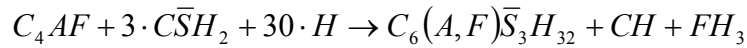
##### 1.2.2.3.2.1.1 Principe algorithmique

La première équation qui a été ajoutée au modèle est celle qui conduit à la formation d'un type d'AFm riche en fer à partir de la consommation de l'ettringite riche en fer. Les raisons de l'ajout de cette équation ont été présentées dans l'analyse critique du modèle. Afin

d'implémenter cette équation dans le modèle, on a utilisé ce qui est déjà implémenté pour la réaction de formation de l'AFm « classique » à partir de l'ettringite. On obtient ainsi deux systèmes d'équations qui suivent le même mécanisme :



Et



Ceci a nécessité la modification de plusieurs fichiers source du logiciel : « vcctl.h », « disrealnew.c » et « hydrealnew.c ». Deux nouvelles phases ont été introduites pour cette nouvelle équation :

- DIFFETTRC4AF

C'est une phase diffusante formée par la dissolution de l'ettringite riche en fer (ETTRC4AF). Cette phase va aller réagir avec les aluminates pour former l'AFm riche en fer (AFMC4AF).

- AFMC4AF

C'est la nouvelle phase AFm riche en fer qui va se former à l'issue de la réaction.

La formation d'AFm à partir d'ettringite dans le modèle standard du NIST est implémentée par les contacts entre l'espèce diffusante  $C_3A$  (DIFFC3A) et les espèces ettringites diffusantes (DIFFETTR) et solides (ETTR). Pour la formation d'AFm riche en fer, le mécanisme est similaire mais concerne une plus large gamme de phases. Ainsi, la phase AFm riche en fer (AFMC4AF) peut être formée par :

- Contact entre une phase  $C_4AF$  diffusante (DIFFC4A) et une phase ettringite « classique » solide (ETTR) ou diffusante (DIFFETTR).

On s'inspire ici de ce qui est réalisé pour la formation de l'ettringite riche en fer (ETTRC4AF) à partir du gypse et du  $C_4AF$  diffusant

- Contact entre une phase  $C_3A$  diffusante (DIFFC3A) et une phase ettringite riche en fer solide (ETTRC4AF) ou diffusante (DIFFETTRC4AF).
- Contact entre une phase  $C_4AF$  diffusante (DIFFC4A) et une phase ettringite riche en fer solide (ETTRC4AF) ou diffusante (DIFFETTRC4AF).

D'un point de vue physique, ces différents contacts ne vont pas donner lieu à la formation d'AFm riches en fer ayant la même teneur en fer puisque les réactifs n'ont pas la même teneur en fer. Ceci ne pose pas de problème au niveau du modèle puisque la teneur en fer de l'AFm formé est une teneur moyenne résultat des observations expérimentales qui rendent en quelque sorte compte d'une moyenne d'occurrence des diverses composantes précédentes.

#### 1.2.2.3.2.1.2 Action sur la consommation des aluminates

Le résultat de la modification apportée au modèle par l'ajout de cette nouvelle réaction est présenté sur la Figure 20. Cette figure présente l'évolution des pourcentages volumiques des phases issues de la consommation des aluminates en fonction des cycles d'hydratation. La simulation est effectuée sur un ciment Portland standard. Il est important de noter que le modèle utilisé comporte la précédente modification présentée (le critère C pour la formation de  $C_3AH_6$ ) en plus de l'équation de formation de l'AFm riche en fer.

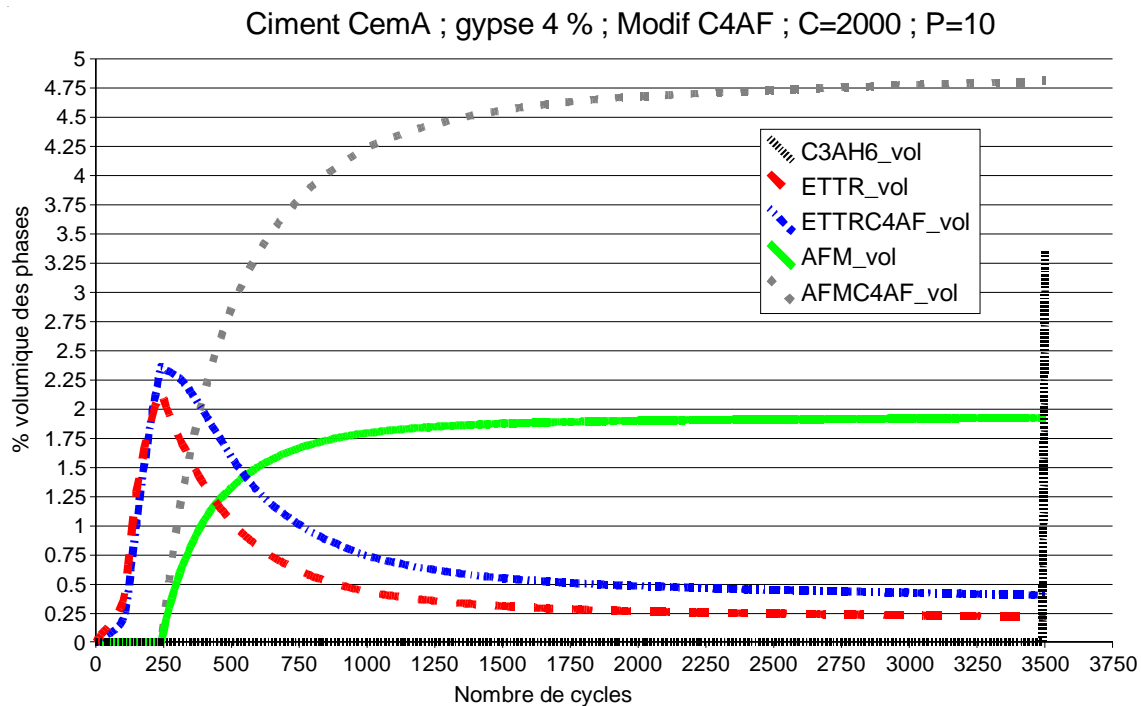


Figure 20 Evolution des pourcentages volumiques des phases hydrates issues de la consommation des aluminates en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour C=2000 Modèle modifié avec création d'une phase AFm riche en fer

La Figure 20 montre bien que le modèle modifié incorporant l'équation de formation de l'AFm riche en fer est fonctionnel. La nouvelle phase AFm riche en fer se forme et est



issue de la consommation de l'ettringite riche en fer. On peut constater que les évolutions des quantités des deux types d'ettringites sont similaires. En revanche, les évolutions des quantités des deux types d'AFm sont différentes. Si les deux AFm commencent à se former en même temps, on voit que l'AFm riche en fer se forme en plus grande quantité que l'AFm sans fer. Cette différence s'explique par les choix algorithmiques faits pour l'implémentation de la nouvelle réaction. En effet, on a vu que la formation de l'AFm riche en fer pouvait résulter de trois types de contacts ce qui favorise la probabilité d'occurrence de cette réaction dans le milieu. Ceci par rapport à celle de formation de l'AFm sans fer qui ne peut résulter que d'un seul contact, celui d'une phase  $C_3A$  diffusante (DIFFC3A) avec de l'ettringite diffusante (DIFFETTR) ou solide (ETTR).

On voit aussi qu'une valeur fixée à 2000 pour le critère C est trop stricte et que  $C_3AH_6$  ne peut pas se former. Une telle valeur aurait permis cette formation avec le modèle n'intégrant pas l'équation de formation de l'AFm riche en fer. On retrouve ici la nécessité d'amélioration de ce critère et la raison de sa non utilisation pour la validation de la méthodologie SNAS. Par contre, toujours à propos de  $C_3AH_6$ , on voit qu'à l'issue du dernier cycle, la formation massive porte le pourcentage volumique de cette phase à environ 3.5 %. On a bien une diminution de cette quantité finale par rapport aux simulations présentées sur les figures précédentes effectuées avec le modèle n'intégrant pas la formation de l'AFm riche en fer. Ces simulations étaient bien entendu réalisées avec le même ciment (ciment CemA) et avec les mêmes autres paramètres d'hydratation. On voit donc que l'insertion de l'équation de formation de l'AFm riche en fer apporte bien l'effet recherché en diminuant la quantité d'aluminates diffusants dans le milieu.

#### **1.2.2.3.2.2 Implémentation de l'incorporation d'aluminium dans les C-S-H**

##### **1.2.2.3.2.2.1 Principe et justification bibliographique**

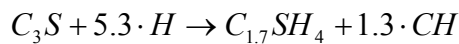
La modification du modèle apportée par l'incorporation de l'équation de formation de l'AFm riche en fer apporte une amélioration intéressante en vue de la réduction des aluminates diffusants. Cependant, comme on le constate sur la Figure 20, cette réduction n'est pas encore assez importante. C'est pour cela qu'une modification supplémentaire a été apportée en incorporant une partie de Al dans la phase C-S-H. En effet ; C-S-H incorpore une certaine quantité d'espèces secondaires dont l'aluminium en quantités plus ou moins importantes. Une

étude bibliographique nous a permis de quantifier cette incorporation d'aluminium dans le C-S-H [28, 32-34]. Les valeurs du rapport Al/Si sont comprises entre 0.07 et 0.1 (Tableau 2).

	C <sub>3</sub> S (alite)	C <sub>2</sub> S (belite)	C-S-H gel
Expérimental	0.05		0.1
Taylor (1997)	0.04	0.077	
Lea (1992)			0.07
Famy et al. (2003)			0.092
Famy et al. (2002)			0.086
Richardson (2000)	0.056		
Escalante-Garcia et al. (2004)			0.1

*Tableau 2 Rapports Al/Si pour différentes phases de la pâte de ciment*

Ceci montre qu'une incorporation de l'aluminium dans les C-S-H est cohérente d'un point de vue expérimental. Cependant, il a fallu en premier lieu, s'assurer qu'une modification du modèle restait cohérente. Les équations de formation de C-S-H dans le modèle du NIST sont les suivantes :



Au niveau algorithmique, C-S-H est formé à partir de la transformation directe de C<sub>3</sub>S solide (C3S) et C<sub>2</sub>S solide (C2S) en phase C-S-H diffusante (DIFFCSH) qui va ensuite précipiter ailleurs. Dans le modèle du NIST, la présence de A dans le C-S-H n'est donc pas considérée.

#### **1.2.2.3.2.2.2 Etude expérimentale complémentaire**

Afin de confirmer les données fournies par la bibliographie, nous avons réalisé des observations expérimentales sur des pâtes de ciment par microsonde avec un microscope électronique à balayage (MEB). Les Figure 21 et 22 présentent un exemple des résultats obtenus sur une pâte de ciment CEM I 52.5 ayant 3 et 6 mois d'hydratation respectivement. Les résultats confirment les données bibliographiques au moins pour C<sub>3</sub>S.

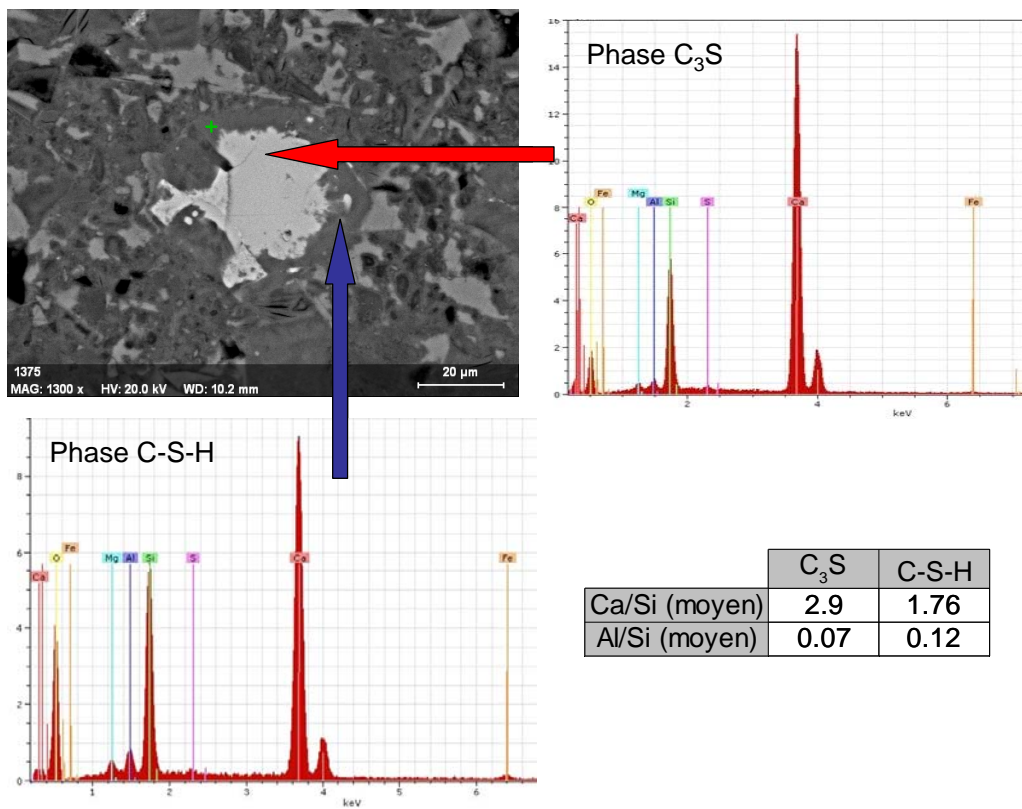


Figure 21 Observation MEB ; Analyse Chimique RX ; CEM I 52.5 ; 3 mois hydratation

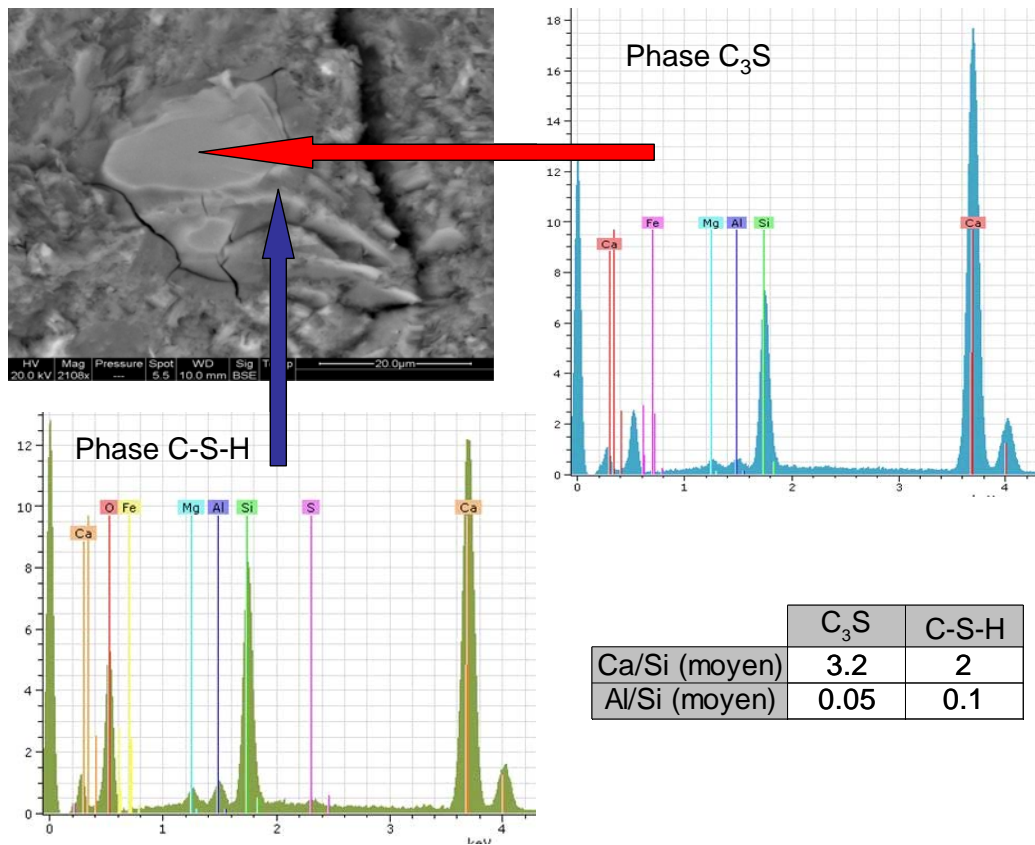
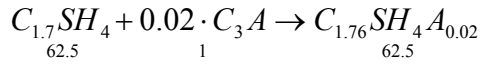


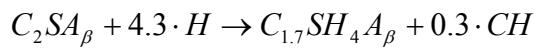
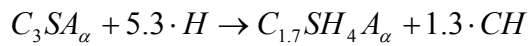
Figure 22 Observation MEB ; Analyse Chimique RX ; CEM I 52.5 ; 6.5 mois hydratation

### 1.2.2.3.2.2.3 Algorithme implémenté

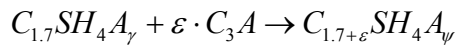
A partir des données expérimentales et bibliographiques, nous avons défini une équation globale pour traduire l'incorporation d'aluminium dans le C-S-H :



Les valeurs indiquées en dessous des réactifs sont les stœchiométries volumiques. Afin de tenir compte de l'aluminium dans le C-S-H, on peut réécrire les équations de la façon suivante :



Les quantités d'aluminium sont pour l'instant laissées sous forme indéterminée ainsi l'équation à ajouter était de la forme générale suivante:



avec :

$$\gamma = X_{alite} \cdot \alpha + Y_{belite} \cdot \beta$$

où  $X_{alite}$  et  $Y_{belite}$  sont les poids relatifs de l'alite et de la belite respectivement dans la formation de C-S-H.

$$\text{et } \psi = \gamma + \varepsilon$$

Afin de déterminer la stœchiométrie de la réaction, il faut pouvoir calculer la valeur de  $\varepsilon$ . La bibliographie et les observations expérimentales nous donnent les valeurs suivantes pour  $\psi$  et  $\gamma$  :

$$\gamma = 0.025$$

$$\psi = 0.045$$

d'où une valeur de  $\varepsilon = 0.02$ .

Une fois la stœchiométrie de la réaction fixée, il a fallu définir un mécanisme réactionnel pour implémenter l'équation. Plusieurs solutions ont été envisagées. La première solution que nous avons tout d'abord considérée s'inspirait de ce qui est fait dans le modèle du NIST pour les équations d'hydratation. C'est un mécanisme qui utilise les contacts entre espèces diffusantes pour implémenter une réaction. Une nouvelle phase CSHA est introduite dans le code. Cette phase représente le C-S-H incorporant le A. Elle est formée par la rencontre d'un aluminat diffusant (DIFFC3A ou DIFFC4A) et d'un C-S-H solide déjà formé.

A chaque fois que le contact a lieu, l'espèce CSH du modèle est transformée en espèce CSHA. Par contre l'aluminate diffusant n'est transformé en CSHA qu'au bout d'un nombre de contact avec des CSH correspondant à la stœchiométrie volumique de la réaction soit 62.5. Ce mécanisme permet d'implémenter une incorporation progressive d'aluminium dans les C-S-H. Cependant, le réglage d'un tel mécanisme n'est pas trivial. En effet, tout le CSH n'est pas transformé en CSHA (ceci dépend des occurrences de contact entre les aluminates diffusants et le C-S-H). Or la stœchiométrie choisie suppose que tout le C-S-H formé contient de l'aluminium. Donc nous avons choisi de ne pas retenir ce mécanisme.

La seconde solution qui a finalement été implémentée est plus proche de ce qui existe dans le modèle du NIST pour les rééquilibrages stœchiométriques en espèces secondaires produits des réactions. Dans ce cas là, les produits secondaires ne sont pas créés au moment du contact entre réactifs mais souvent créés plus tard sous forme d'espèces diffusantes. Ces espèces sont alors placées au hasard dans le milieu. La solution envisagée consiste donc à supprimer un voxel d'espèce aluminate diffusante du milieu lorsque suffisamment de voxels de C-S-H avaient été formés pour respecter la stœchiométrie volumique de la réaction. Si on reprend l'équation globale fournie plus haut dans le document, ceci revient à supprimer un voxel d'aluminate diffusant lorsque 62.5 voxels de C-S-H ont été formés. On forme alors également un voxel de C-S-H supplémentaire qui permet de maintenir le volume constant. Dans ce mécanisme, on considère que la réaction se produit en quelque sorte par défaut et que tout le C-S-H formé intègre l'aluminium supplémentaire systématiquement au moment de sa formation.

#### **1.2.2.3.2.2.4 Validation du modèle**

Toutes les modifications présentées jusqu'à présent (formation d'un AFm riche en fer, incorporation d'aluminium dans les C-S-H) ont été intégrées dans un même modèle. Des simulations ont été effectuées avec ce modèle et avec celui du NIST sur un même ciment afin de comparer les résultats (Figure 23).

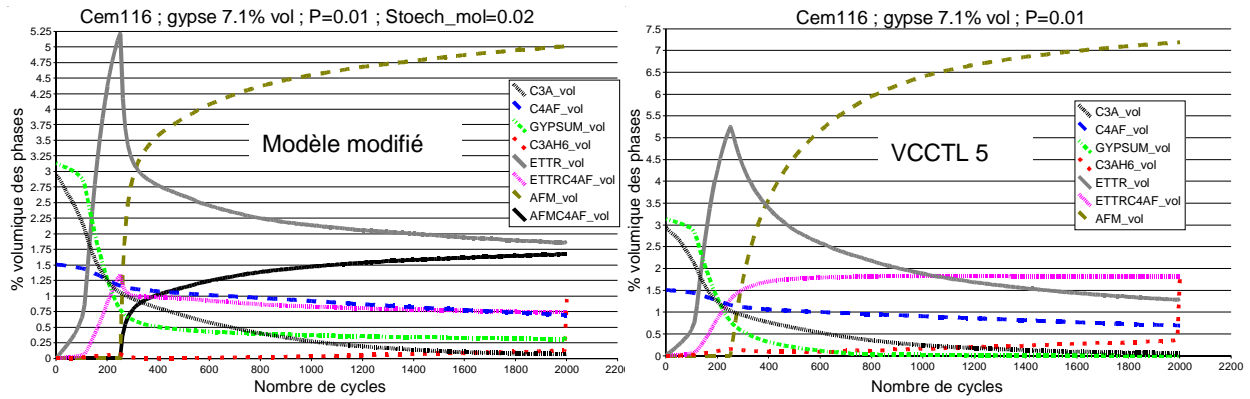


Figure 23 Evolution des pourcentages volumiques des phases hydrates issues de la consommation des aluminates en fonction du nombre de cycles d'hydratation ; Gauche : Modèle modifié, Droite : Modèle du NIST

La comparaison des deux modèles fait apparaître plusieurs différences. La première constatation est que le modèle modifié atteint ses objectifs en réduisant la précipitation finale de  $C_3AH_6$ . Dans le modèle du NIST, le pourcentage final est de 2 %. Avec notre modèle modifié, il tombe à 1 % ce qui constitue une amélioration notable. Cette modification est d'autant plus satisfaisante qu'elle n'altère pas de manière importante les évolutions des autres phases. En effet, on constate par exemple que la quantité totale d'AFm formée dans les deux cas est semblable : 8 % pour le modèle modifié (AFm sans fer + AFm riche en fer) et 7.5 % pour le modèle du NIST. De même les courbes d'évolution de l'ettringite classique sont les mêmes dans les deux cas avec des pics ayant des valeurs quasi identiques.

Toutes les modifications du modèle standard du NIST présentées ici ont montré leur pertinence pour l'amélioration de ce modèle. Toutefois, elles ne sont pas encore totalement finalisées et nécessitent encore certaines calibrations expérimentales afin de satisfaire pleinement aux objectifs qu'elles se fixent. Les calibrations expérimentales seront notamment effectuées grâce à l'étude effectuée sur les deux ajouts choisis et présentée dans la seconde partie.

### 1.3 Ajout de fonctionnalités

Ce paragraphe présente le travail qui a été effectué sur le VCCTL afin de le rendre compatible avec une utilisation dans le cadre de la méthodologie de mise au point des ciments avec ajouts. Le modèle ne peut pas réaliser l'hydratation de ciments dont il ne connaît pas les

phases. Si on veut insérer un ajout dans le modèle avec des phases inconnues, il faut modifier le code source afin d'introduire toutes les réactions chimiques associées à ces nouvelles phases. Pour que notre méthodologie soit applicable, il faut pouvoir utiliser le VCCTL sur la plus large gamme d'ajouts possible sans avoir besoin de recourir systématiquement à la modification du code source du logiciel. La modification visant à implémenter cet aspect dynamique est donc un objectif majeur.

### **1.3.1 Prise en compte de nouveaux ajouts ; Modèle d'hydratation générique**

L'objectif est de pouvoir avoir un modèle dynamique et adaptable à chaque nouvel ajout sans recourir à la modification du code source. Afin de réaliser ceci nous avons choisi de nous inspirer du modèle d'hydratation des laitiers présent dans le VCCTL. L'étude de ce modèle nous a permis de mettre en lumière le potentiel de cette approche pour réaliser notre adaptation du VCCTL. Afin de présenter le travail effectué, un rappel sur le modèle d'hydratation des laitiers du VCCTL est présenté.

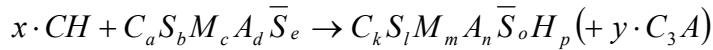
#### **1.3.1.1 Le modèle d'hydratation des laitiers du NIST**

L'implémentation du modèle laitier H.F. repose sur les travaux expérimentaux réalisés par Bentz et al. et décrits dans deux articles [38][39]. Dans ces travaux, le laitier est assimilé à un assemblage d'oxydes :  $C, S, M, A, \bar{S}$  et ne comportant pas de phases différenciées. Les laitiers ont des natures très hétérogènes en fonction de leur provenance. Aussi ces divers oxydes sont présents en quantités relatives variables dans la phase indifférenciée anhydre représentative du laitier. Les grains de laitier s'hydratent localement en formant une couche d'hydrate à la surface des grains. Cette couche d'hydrate est un mélange indifférencié de C-S-H, d'AFm et d'hydrotalcite. Cet aspect indifférencié de la couche d'hydrate est induit par le niveau de résolution auquel se situe le modèle qui est de  $1 \mu\text{m}^3$ . Les phases qui composent la couche d'hydrate ne peuvent être observées séparément que pour des résolutions inférieures à celle du VCCTL. La réaction est pouzzolanique et consomme de la portlandite.

##### **1.3.1.1.1 Principe algorithmique**

Afin de pouvoir implémenter l'hydratation des laitiers et traduire toutes ces

observations expérimentales au niveau du modèle, une équation spéciale d'hydratation est ajoutée :



dans cette équation :

- $C_a S_b M_c A_d \bar{S}_e$  est la phase laitier anhydre indifférenciée
- $C_k S_l M_m A_n \bar{S}_o H_p$  est la phase hydratée supposée être un mélange de C-S-H, d'hydrotalcite et d'AFm.

Le mécanisme réactionnel associé diffère du modèle standard puisque la chronologie classique rappelée ci-après n'est plus suivie:

- dissolution de la phase anhydre et formation d'une espèce diffusante,
- déplacement de l'espèce diffusante dans le milieu,
- contact de l'espèce diffusante avec une autre, réaction et formation de l'hydrate.

Le mécanisme réactionnel consiste en une transformation locale de l'anhydre en l'espèce hydratée. Ceci reproduit ce qui est observé expérimentalement avec l'hydrate formé directement autour des grains de laitier H.F. Cette formation locale s'explique par la très faible solubilité des phases qui sont formées dans la couche d'hydrate ; leur formation n'est toutefois pas le résultat de réactions topo-chimiques. Ensuite, suivant les molarités respectives de l'anhydre et de l'hydrate, des rééquilibrages stœchiométriques sont effectués en consommant CH diffusant présent dans le milieu et en produisant du  $C_3A$  diffusant. La production de  $C_3A$  diffusant dans le milieu permet de former à partir de ce dernier, des AFt, AFm et hydrogrenats.

Un certain nombre de données d'entrée doivent être fournies par l'utilisateur afin de faire fonctionner le modèle. Ces données sont les suivantes :

- la molarité de l'anhydride avec les valeurs de a, b, c, d et e,
- les masses spécifiques de l'anhydre et de l'hydrate indifférencié afin de pouvoir établir la stœchiométrie volumique,
- le rapport Ca/Si dans l'hydrate indifférencié.

Puis le logiciel calcule automatiquement la molarité de l'hydrate pour respecter la stœchiométrie des produits supposés le composer (C-S-H, hydrotalcite, AFm). Il calcule



également les quantités de CH diffusant et de  $C_3A$  diffusant à consommer ou à produire qui sont alors déterminés par le respect de la stœchiométrie induite par les différences de molarité entre l'anhydre et l'hydrate. Dans le détail, les règles de calcul sont les suivantes :

- $b = 1$  ;  $c = m$  ;  $e = o$
- $n = d$  si  $(c/d) > 2.75$  (stœchiométrie de l'hydrotalcite)  
 $n = c/2.75$  si  $(c/d) < 2.75$
- $y = d - n$
- $x = (k - a) + 3y$
- $p$  : calculé à partir de stœchiométries d'hydrates divers pour chaque composant

La Figure 24 reprend la démarche en représentant de façon schématique la réaction et la stœchiométrie associée.

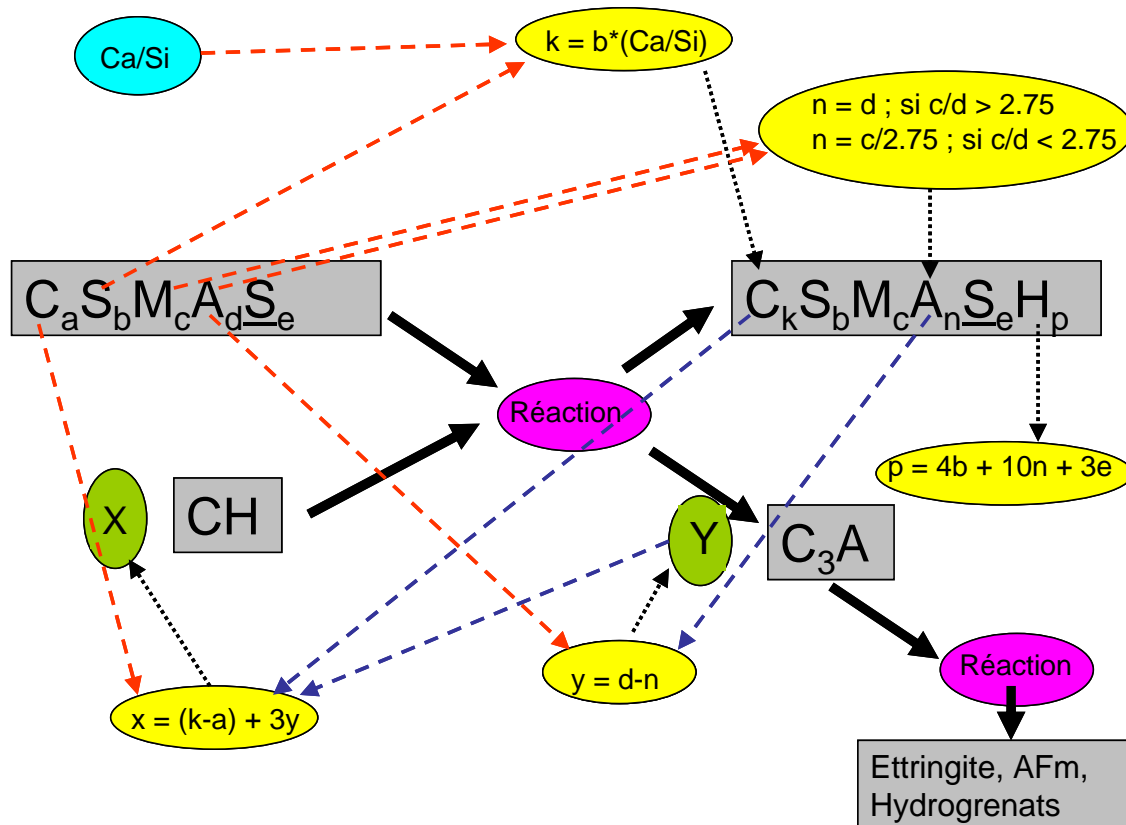


Figure 24 Schéma réactionnel pour le modèle laitier du VCCTL 5

### 1.3.1.1.2 Interface utilisateur

Afin de fournir les données d'entrée, l'utilisateur dispose d'une interface graphique qui lui permet de saisir les paramètres évoqués précédemment et indique les valeurs calculées correspondant aux autres paramètres de l'équation d'hydratation. La Figure 25 présente une copie d'écran de cette interface utilisateur. Les champs affichés en rouge sont ceux qui doivent être renseignés par l'utilisateur. Les autres sont automatiquement remplis par le logiciel après calcul des valeurs adéquates.

**Slag composition per mole**

C:  S:  M:  A:  S:

Ca/Si ratio:

Slag molecular mass:  **Slag specific gravity:**  Slag molar volume:

---

**Slag gel hydration product**

**Ca/Si ratio:**

C:  S:  M:  A:  S:  H:

C<sub>3</sub>A per mole of slag:  Slag gel product molecular mass:

**Slag gel product specific gravity:**  Slag gel product molar volume:

H/S molar ratio in gel:

CH consumption by slag:  H consumption by slag:

Figure 25 Schéma Formulaire HTML de saisie des caractéristiques pour l'hydratation des laitiers dans le VCCTL 5

### 1.3.1.2 Modèle d'hydratation générique développé

#### 1.3.1.2.1 Principe général

Nous avons trouvé que le modèle d'hydratation des laitiers H.F. implémenté dans le VCCTL offrait une base de réflexion intéressante pour l'adaptation du logiciel à notre méthodologie. Ses diverses caractéristiques le font correspondre aux critères que nous recherchons. C'est un modèle simplifié qui offre des caractéristiques adaptatives certaines et évite le recours à la programmation. Deux points particuliers ont retenu notre attention pour l'établissement de notre modèle. Le premier est l'idée de base d'une phase indifférenciée dont

l'utilisateur fournit la composition molaire ce qui permet de balayer une large gamme de produits. Le second est l'idée d'utiliser des espèces du milieu comme  $C_3A$  diffusant pour respecter la stœchiométrie du produit hydraté et servir d'intermédiaire réactionnel pour la formation des autres produits d'hydratation qui ne sont pas dans la phase formée à la surface des grains de laitiers.

Nous avons donc décidé d'implémenter un modèle simplifié d'hydratation d'un ajout basé sur l'extension de ces deux concepts. Les principes de base sont les suivants :

- L'ajout est supposé être une phase indifférenciée dont l'utilisateur fixe la composition molaire. Il fournit également la masse volumique de l'anhydre.
- On suppose que l'ajout forme une phase hydratée qui est elle aussi de composition indifférenciée. Sa composition est fixée par l'utilisateur. On voit qu'on s'écarte ici du modèle laitier dans lequel la composition molaire de la phase hydratée était conditionnée par la composition de la phase anhydre. Comme dans le cas de l'anhydre, l'utilisateur doit également fournir la masse volumique.
- On suppose que la phase hydratée se forme à la surface des grains comme pour les laitiers. Cette supposition est légitimée par le fait que, généralement, les phases peu solubles des ajouts réagiront lentement. Les hydrates se forment donc immédiatement à la surface, car très peu solubles.
- Afin de respecter la différence de stœchiométrie entre la phase anhydre et la phase hydratée induite par les compositions fixées par l'utilisateur, on implémente des réactions « élémentaires » produisant ou consommant des espèces diffusantes dans le milieu. Ceci correspond aux phases plus solubles de l'ajout qui pourront réagir à plus grande distance de l'ajout. On s'inspire de ce qui est fait avec  $C_3A$  dans le modèle laitier du NIST pour le respect de la stœchiométrie en aluminium entre l'anhydre et l'hydrate. Pour ces réactions simples, on essaie d'utiliser au maximum les équations déjà implémentées dans le code du VCCTL.
- Afin d'avoir le modèle le plus complet possible et de pouvoir l'utiliser avec un maximum d'ajouts, on étend la gamme d'oxydes pouvant entrer dans leur composition.

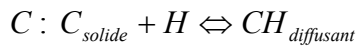
Cette approche mélangeant une phase hydratée à composition fixée par l'utilisateur à des rééquilibres en oxydes par des réactions secondaires permet d'avoir un aspect très dynamique et adaptatif. Si l'ajout est très réactif, il formera peu d'hydrate en surface de grain

et les réactions de rééquilibrage constitueront alors l'essentiel de son mécanisme d'hydratation. On aura ainsi grâce aux espèces diffusantes une simulation de la réactivité. Si l'ajout est peu réactif, la phase hydratée en surface de grain sera majoritaire et les réactions de rééquilibrage seront peu impliquées. Si cette couche entoure la totalité du grain, la phase anhydre ne sera plus en contact avec la porosité et la réaction d'hydratation sera stoppée.

### 1.3.1.2.2 Modèle implémenté

Pour l'implémentation du modèle, le choix des oxydes pris en compte et des équations associées est le suivant :

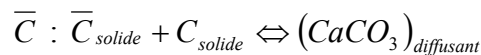
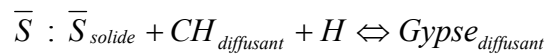
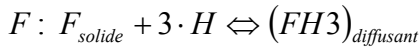
Conservation du modèle actuel pour C, A, S, M :



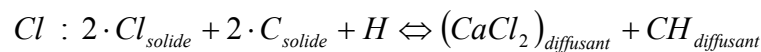
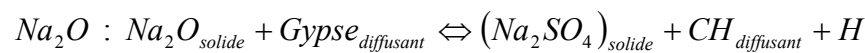
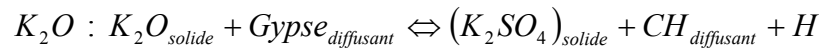
*S* : Conservation de la quantité initialement présente dans l'anhydre au niveau de l'hydrate ; formation de C-S-H majoritaire

*M* : Même chose que pour *S* ; ceci est justifié par la faible mobilité du Magnésium dans les hydrates [27]

Modification du modèle pour les autres oxydes (dont nouveaux) :



Ici on consomme une partie du C présent initialement dans l'anhydre.



Là encore, on consomme du C initialement présent dans l'anhydre.

La Figure 26 représente de façon schématique les différentes interactions entre espèces.

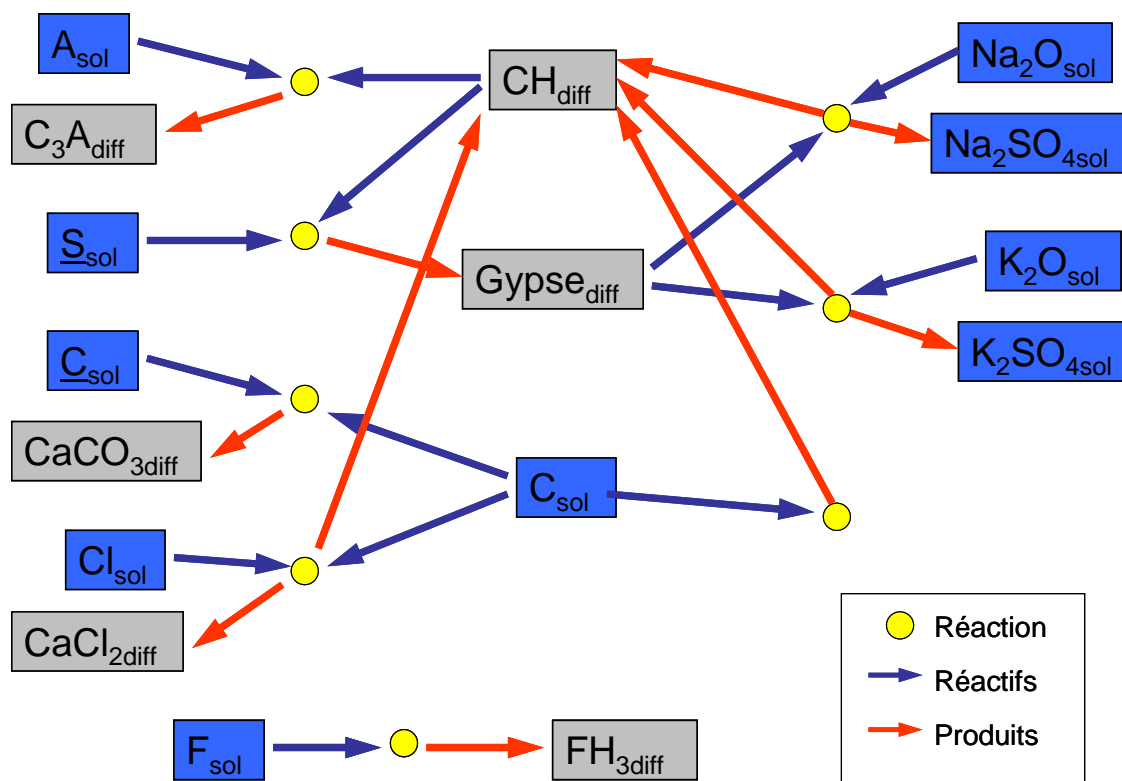


Figure 26 Schéma réactionnel pour le modèle modifié d'ajout simplifié

La considération de ces équations doit se faire en tenant compte de deux aspects fondamentaux. Le premier est qu'elles peuvent se produire dans les deux sens suivant les choix de l'utilisateur vis à vis des compositions entre l'anhydre et la phase hydratée. Le second est que ces équations ne traduisent pas une réalité physique définie. Ce sont des choix algorithmiques, des sortes d'intermédiaires uniquement destinés à obtenir au final les produits souhaités.

Sur le plan informatique pur, ces équations ne suivent pas le modèle standard du VCCTL déjà décrit. Les espèces diffusantes sont simplement ajoutées ou retirées de la microstructure dans les portions de code du programme « disrealnew.c » responsable des rééquilibrages stœchiométriques en espèces diffusantes. Pour les espèces solides consommées ou produites, l'influence des réactions les concernant est reportée sur les bilans des équations qui leur sont spécifiques. C'est le cas par exemple de l'équation impliquant les carbonates. On consomme du C et on reporte alors cette quantité dans la première équation de transformation du C solide en CH diffusant.

Au niveau de l'interface avec l'utilisateur, le modèle d'hydratation généralisé pour les ajouts s'inspire de ce qui existe pour les laitiers. La Figure 27 présente une copie d'écran de cette nouvelle interface.

**Addition composition per mole**  
C :  S :  M :  A :  S :  F :   
Na<sub>2</sub>O :  K<sub>2</sub>O :  C :  Cl :   
Ca/Si ratio :   
Addition molecular mass :  Addition specific gravity :  Addition molar volume :

---

**Addition gel hydration product**  
C :  S :  M :  A :  S :  F :  H :   
Na<sub>2</sub>O :  K<sub>2</sub>O :  C :  Cl :   
Ca/Si ratio :   
Addition gel product molecular mass :   
Addition gel product specific gravity :  Addition gel product molar volume :   
H/S molar ratio in gel :   
CH consumption by product :  H consumption by product :  C<sub>3</sub>A production by product :   
FH<sub>3</sub> production by product :  CaCl<sub>2</sub> production by product :  CaCO<sub>3</sub> production by product :   
Gypsum production by product :  Sulfate from Na<sub>2</sub>O production by product :  Sulfate from K<sub>2</sub>O production by product :

Figure 27 Formulaire HTML de saisie des caractéristiques pour l'hydratation d'un ajout dans le modèle modifié

### 1.3.1.2.3 Validation du modèle

#### 1.3.1.2.3.1 Protocole

Afin de vérifier le fonctionnement sur un plan purement algorithmique et informatique du modèle, des simulations de contrôle ont été effectuées. Les résultats ne doivent pas être comparés à des résultats expérimentaux. Deux simulations d'hydratation sont réalisées sur des pâtes de ciment et les résultats sont ensuite comparés. On compare l'hydratation d'un ajout dans une pâte (pâte 1) à celle d'une pâte comportant un ajout inerte (pâte 2) ayant exactement les mêmes caractéristiques physiques que l'ajout de la pâte 1 et étant présent en même quantité. Le but est alors de comparer les résultats de l'hydratation entre les deux pâtes

notamment au niveau des produits formés afin de mettre en évidence l'influence propre de l'ajout dans la pâte 1.

- Pâte 1 (Pâte ajout) :
  - Composition :
    - Clinker : CCRL-133 ; 76 % en masse
    - Gypse : 4 % en masse
    - Ajout indifférencié : 20 % en masse
  - Caractéristiques de l'ajout :
    - Composition en oxydes :  $C_5S_6A_3M_5F_2\bar{S}_3\bar{C}_1(K2O)_1(Na2O)_1Cl_1$
    - Masse molaire : 1852.8 g/mol
    - Volume molaire : 623.83 l/mol
    - Masse volumique : 2.97 g/cm<sup>3</sup>
- Pâte 2 (Pâte inerte) :
  - Composition :
    - Clinker : CCRL-133 ; 76 % en masse
    - Gypse : 4 % en masse
    - Ajout inerte : 20 % en masse
  - Caractéristiques de l'ajout :
    - Masse molaire : 1852.8 g/mol
    - Volume molaire : 623.83 l/mol
    - Masse volumique : 2.97 g/cm<sup>3</sup>

Puisqu'il s'agit d'un ajout virtuel, le calcul de la masse volumique est effectué en faisant la somme proportionnelle des masses volumiques des oxydes qui le composent.

Pour pouvoir utiliser notre modèle d'hydratation des ajouts avec la pâte 1, il faut également définir les caractéristiques de la partie hydrate qui se forme. Les caractéristiques sont les suivantes :

- Composition en oxydes :  $C_{7.2}S_6A_1M_5H_{37}$

Pour déterminer cette composition, on suppose que l'hydrate formé est un mélange indifférencié de C-S-H de type pouzzolanique et d'hydrotalcite. Les stœchiométries des produits sont les suivantes :

- C-S-H pouzzolanique :  $C_{1.1}SH_{3.9}$
- Hydrotalcite :  $M_5AH_{13}$

- Masse molaire : 1589.06 g/mol
- Volume molaire : 827.63 l/mol
- Masse volumique : 1.92 g/cm<sup>3</sup>

La masse volumique est supposée être la somme proportionnelle des masses volumiques de ses deux composantes.

### 1.3.1.2.3.2 Résultat

La Figure 28 présente l'évolution des pourcentages volumiques des phases hydratées majoritaires ainsi que celle des phases ajouts (inerte, ajout indifférencié).

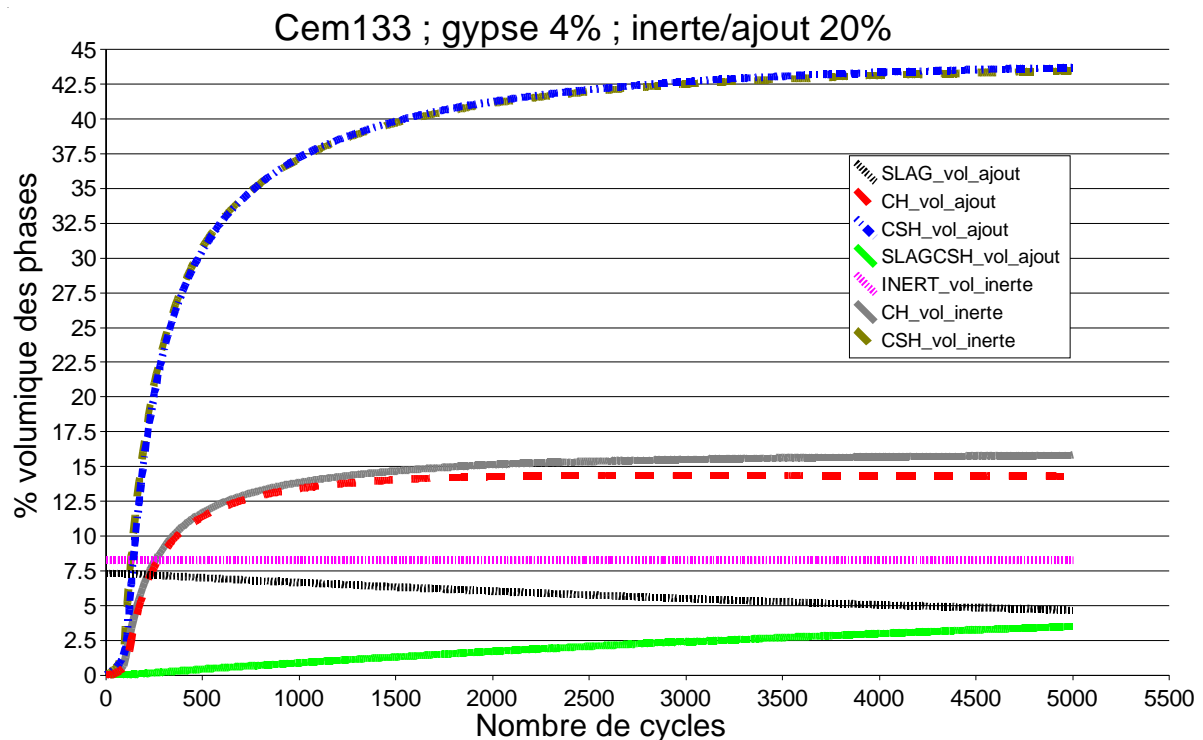


Figure 28 Evolution du pourcentage volumique des hydrates principaux et des ajouts en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour les pâtes de ciment 1 et 2

On observe bien la décroissance de la phase ajout (SLAG) et la formation de la phase hydrate de surface (SLAGCSH) pour la pâte 1 alors qu'au contraire on a bien une stabilité de la phase inerte (INERT) pour la pâte 2. Il n'y a pas de différence pour C-S-H entre les pâtes 1 et 2 (courbes confondues). Ceci est normal puisque C-S-H est issu de l'hydratation de C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S du clinker et que ce dernier est en même quantité dans les deux pâtes. En revanche, on voit que l'on a une action au niveau de CH. Dans le cas de la pâte 1, la quantité de CH formée



est inférieure à celle de la pâte 2. Ceci correspond bien à ce qui est attendu : une partie du CH formé est consommée par les réactions d'hydratation de l'ajout dans la pâte 1. Un calcul confirme que l'écart en CH observé entre la simulation avec ajout et celle avec inerte respecte bien la stœchiométrie de la réaction par rapport à l'ajout consommé. Le Tableau 3 présente les données nécessaires au calcul.

	<i>Ajout</i>	<i>CH</i>
Volume total consommé en pixels (écart ajout/inerte)	26349	15203
Volume molaire en pixel/mole	623.83	33.08
Quantité totale consommée en moles	42.24	459.61

*Tableau 3 Valeurs numériques issues de la comparaison entre les simulations avec ajout et inerte et nécessaires au calcul de stœchiométrie*

A partir des quantités de moles consommées indiquées dans le Tableau 3, on démontre que la consommation de CH respecte bien la stœchiométrie de la réaction de l'ajout. En effet, 10.7 moles de CH doivent être consommées par mole d'ajout, et on voit que ce ratio est respecté (écart d'environ 1.7 % à l'idéalité). L'écart à l'idéalité provient de l'aspect probabiliste des algorithmes implémentés dans le modèle.

La Figure 29 présente maintenant l'évolution des pourcentages volumiques des phases hydratées secondaires. Les quantités d'AFm formées dans les pâtes 1 et 2 sont différentes. Alors que dans la pâte 2, la formation d'AFm ralentit considérablement aux alentours de 800 cycles d'hydratation, dans la pâte 1, elle continue de manière plus prononcée. Cette différence s'explique par la libération continue de  $C_3A$  diffusant dans le milieu dans le cas de la pâte 1 en raison de l'hydratation de l'ajout. Dans le même temps, les aluminates s'épuisent dans la pâte 2. De même, on constate une différence entre les pâtes 1 et 2 pour  $FH_3$  avec une formation plus élevée de  $FH_3$  pour la pâte 1. Ceci montre bien l'effet de la libération de  $FH_3$  diffusant supplémentaire dû à l'hydratation de l'ajout.

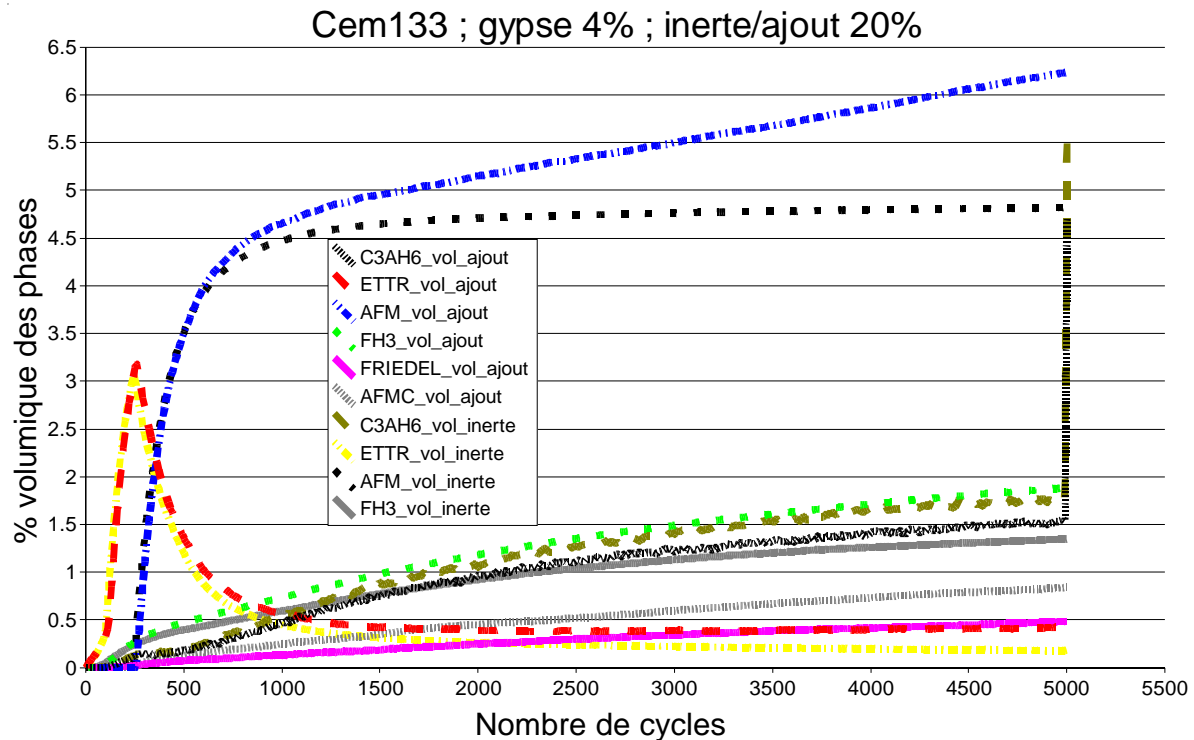


Figure 29 Evolution du pourcentage volumique des hydrates secondaires en fonction du nombre de cycles d'hydratation pour les pâtes de ciment 1 et 2

On constate également une différence pour l'évolution des ettringites (AFt et AFt-Fe) qui sont tout d'abord formées pour ensuite être consommées pour la formation d'AFm. Dans le cas de la pâte 1, l'ettringite diminue plus lentement que dans le cas de la pâte 2 au moment du pic de formations d'AFm. Par la suite (après 1500 cycles), l'ettringite se maintient dans le cas de la pâte 1 alors qu'elle s'épuise progressivement pour la pâte 2. Cette différence d'évolution peut s'expliquer par le relargage de gypse dans le milieu dû à l'hydratation de l'ajout pour la pâte 1. On observe enfin pour la pâte 1 la formation de phases caractéristiques de la dissolution des phases solubles lors de l'hydratation de l'ajout. On forme ainsi du monochloroaluminate de calcium hydraté provenant de la présence de  $\text{CaCl}_2$  diffusant. On forme également du monocarboaluminate de calcium hydraté (AFMC) provenant de la présence de  $\text{CaCO}_3$  diffusant.

Ces résultats démontrent que le modèle fonctionne correctement d'un point de vue algorithmique. Il conviendra d'utiliser des essais expérimentaux pour calibrer les autres paramètres tels que la réactivité de l'ajout ou la nature de l'hydrate formé et valider ainsi définitivement le modèle. Ceci sera présenté dans la seconde partie du mémoire avec les deux ajouts étudiés.

### 1.3.2 Prise en compte de la forme des grains des ajouts

L'aspect à développer au niveau du modèle ne touche pas seulement à la partie correspondant à la prise en compte de nouvelles phases pour des composants mais aussi à la forme des grains des ajouts.

#### 1.3.2.1 Traitement des formes de grain dans le modèle du NIST

Dans le modèle 5.0 du VCCTL, lors de la génération initiale de microstructures de pâte de ciment, deux types de formes sont disponibles pour les grains qui la composent :

- sphériques
- réelles

Les formes réelles sont les formes qui ont été obtenues à partir des données issues d'expériences de microtomographie réalisées sur les grains d'un des ciments présents dans la base de données du VCCTL noté CCRL-133 qui est un CEM I. Le passage des images obtenues en microtomographies à la reconstruction des formes au niveau du logiciel utilise les harmoniques sphériques [36]. Cette démarche s'inspire d'une démarche similaire déjà effectuée par le NIST pour la modélisation 3D des agrégats. La méthodologie complète est décrite dans un article écrit par Ed Garboczi [37]. L'utilisation des harmoniques sphériques permet de faire la même chose avec une forme 3D que les séries de Fourier pour la décomposition d'une fonction périodique. La Figure 30 permet d'illustrer ceci en deux dimensions. Le rayon (valeur de la distance entre le centre du repère choisi et la périphérie de l'agrégat pour une valeur de  $\theta$  donnée) est une fonction de  $\theta$  :

$$r = f(\theta)$$

Cette fonction est  $2\pi$  périodique. Si elle n'était pas circulaire, on pourrait donc la décomposer en séries de Fourier. Toutefois, comme on a une fonction circulaire, on les désigne harmoniques circulaires. La décomposition de  $f$  en harmoniques circulaires s'écrit :

$$f(\theta) = \sum_{i=0}^{i=\infty} C_i Y_i(\theta)$$

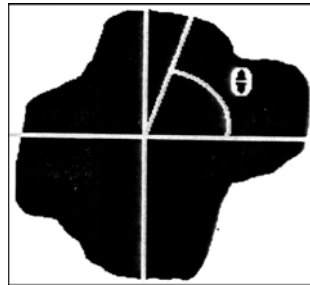
avec :

$C_i$  : coefficient réel

$Y_i(\theta)$  : harmonique circulaire de degré  $i$

Cette harmonique circulaire est un polynôme de Legendre qui prend en variable  $\cos(\theta)$  :

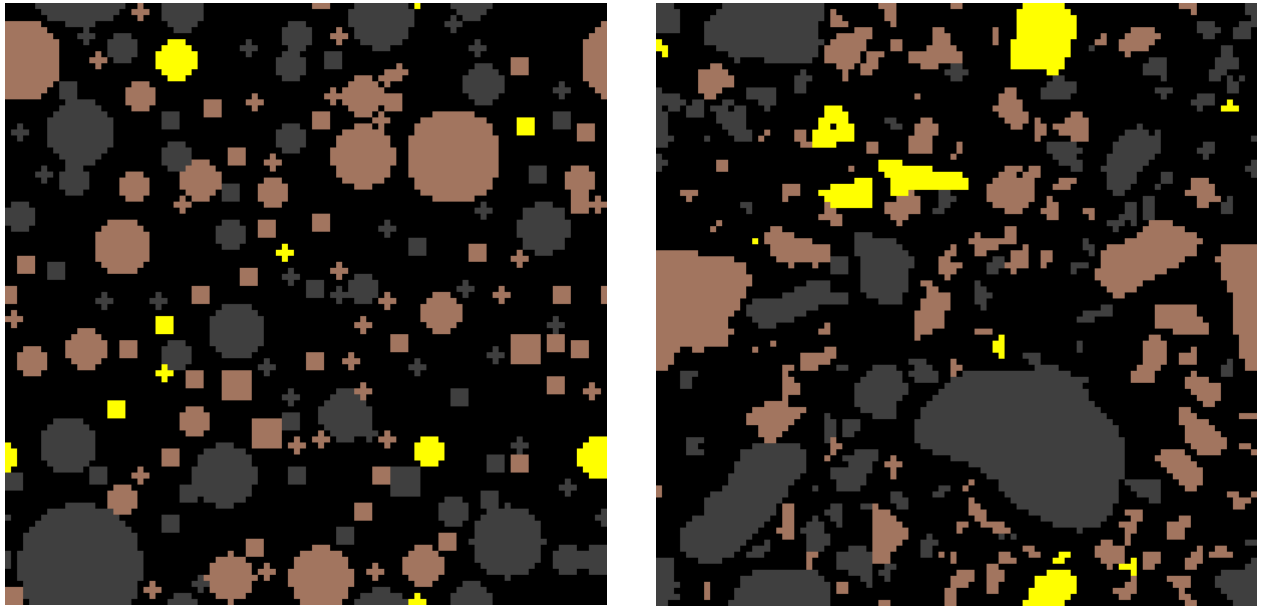
$$Y_i(\theta) = P_i(\cos(\theta))$$



*Figure 30 Modélisation 2D d'une forme d'agrégat ; d'après Garboczi (2002)*

Les images obtenues par microtomographie permettent d'avoir des valeurs de  $r(\theta)$  appelés nœuds qui sont utilisées pour déterminer les valeurs des coefficients  $C_i$ . La valeur de  $i$  est fixée par l'utilisateur. Plus elle est importante et plus il y aura de composantes dans la somme et plus la précision dans l'approximation de la fonction sera élevée. Le passage en 3D complexifie le travail avec l'introduction d'une valeur d'angle supplémentaire  $\phi$ .

Le problème est que lors de la génération de la microstructure, on ne peut affecter qu'un seul type de forme à l'ensemble des grains. La Figure 31 présente sur des coupes 2D de microstructures VCCTL 3D, les illustrations des deux choix possibles de formes pour une même pâte de ciment. A gauche les formes sphériques et à droite les formes réelles. Il est important de noter qu'il s'agit d'une microstructure initiale dans laquelle les phases du clinker ne sont pas encore distribuées (dans les grains marron) et que manquent les particules les plus fines de  $1\ \mu\text{m}^3$  (si cette résolution est choisie).



*Figure 31 Coupes 2D de microstructures initiales de pâtes de ciment générées par le VCCTL 5 ; clinker (marron) 56 %, cendres volantes (gris foncé) 40 %, gypse (jaune) 4 % ; Gauche : formes sphériques, Droite : formes réelles*

Il n'est pas possible avec la version 5 du modèle d'avoir des formes de grains différentes entre le ciment et l'ajout. La composition du ciment de la Figure 31 a été choisie pour illustrer ceci. Les grains de clinker ont en général des formes proches des formes réelles du modèle alors que les grains de cendres volantes ont des formes plus proches des sphères. Ainsi, attribuer les mêmes formes à tous les grains constitue une simplification considérable par rapport à la réalité. Or il a été démontré que certaines propriétés de la microstructure sont très dépendantes de la forme des grains [98]. Ce problème est d'autant plus important dans le cadre de notre méthodologie, il convient de pouvoir tester le spectre d'ajouts le plus large possible, ce qui inclut un large spectre de formes pour leurs grains.

### **1.3.2.2 Modification du modèle pour le traitement des formes de grain**

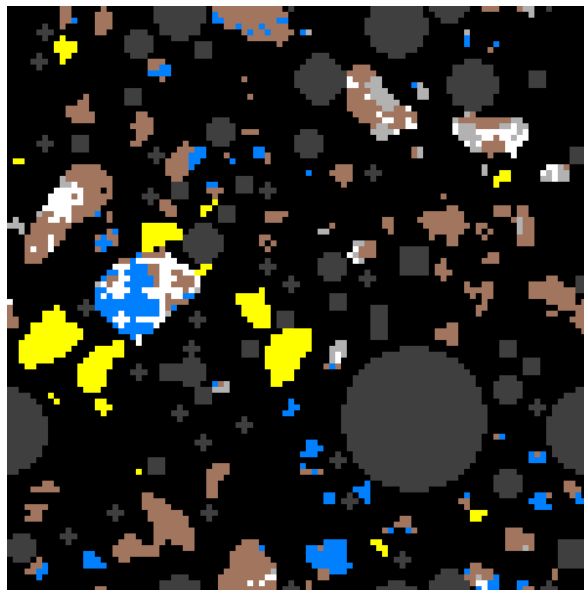
#### **1.3.2.2.1 Mélange de formes sphériques et réelles au sein de la microstructure**

Une première modification du modèle a alors été réalisée dans le but de permettre au VCCTL de générer des microstructures mélangeant les formes dites réelles et les sphériques. Cette modification est de nature purement informatique. Elle touche essentiellement le code du programme C « genpartnew.c » qui prend en charge la génération de la microstructure. Elle nécessite également la modification du fichier de paramètres qui est fourni en entrée au

programme « genpartnew.c ». Dans ce fichier les modifications sont les suivantes :

- une variable de choix qui permet d'indiquer si l'on veut :
  - une microstructure avec les formes réelles et sphériques mélangées pour les grains,
  - une microstructure avec uniquement des formes réelles pour les grains,
  - une microstructure avec uniquement des formes sphériques pour les grains,
- des drapeaux associés à chaque type de composant indiquant si ces grains sont sphériques ou de forme réelle.

La Figure 32 présente une coupe 2D du résultat d'une microstructure générée par le modèle modifié. La pâte de ciment considérée est la même que celle présentée sur la Figure 31. On voit que cette microstructure mélange formes sphériques et réelles pour les grains au sein de la même pâte. On a ainsi une approximation plus proche de la réalité avec des grains de clinker et de gypse de formes réelles et des cendres volantes de forme sphérique. On peut noter qu'ici les phases du clinker ont été distribuées dans les grains correspondants.



*Figure 32 Coupe 2D de microstructure initiale de pâte de ciment générée par le modèle modifié ; mélange formes sphériques et réelles ; clinker (marron, bleu, blanc, gris clair) 56 %, cendres volantes (gris foncé) 40 %, gypse (jaune) 4 %*

#### **1.3.2.2.2 Génération de nouvelles formes de grain**

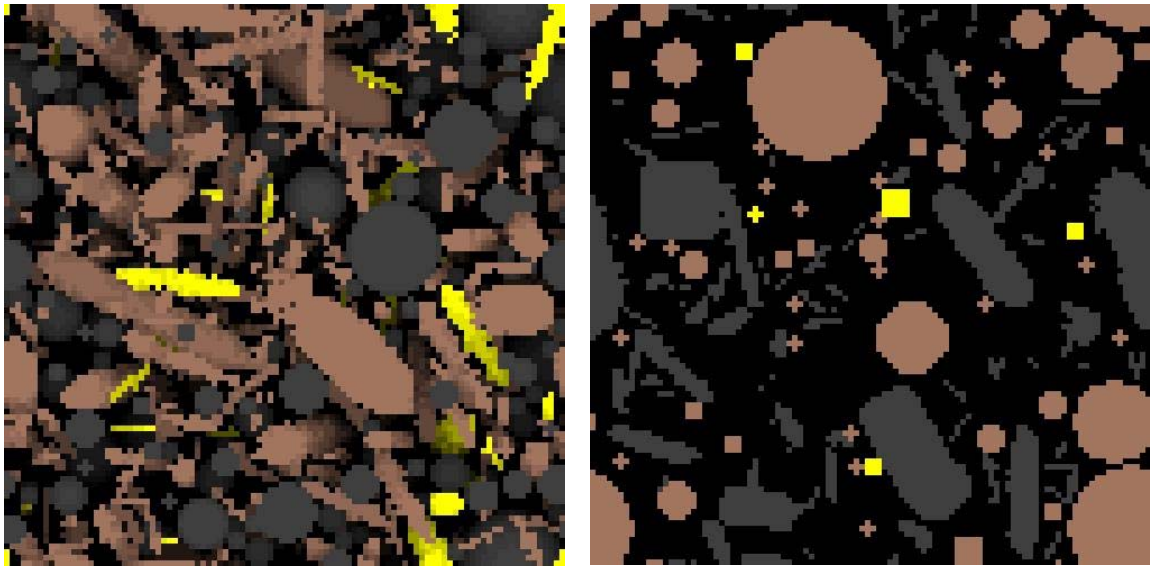
Si la modification permet de rapprocher le modèle des conditions réelles pour les cendres volantes, elle est toujours trop limitée pour des cas plus généraux. Grâce à un séjour effectué au NIST et à l'aide de Jeffrey Bullard, un nouveau programme de génération de

formes a été développé. Ce programme permet de générer des formes d'ellipsoïdes ou de prismes droits pour les grains. L'utilisateur saisit en données d'entrée les trois grandeurs d'élongation pour le prisme ou l'ellipsoïde et le programme génère une base de données des formes correspondantes qui peuvent ensuite être utilisées par le programme « genpartnew.c » lors de la génération de la microstructure. Ceci repose sur le même principe que celui utilisé dans le modèle du NIST pour les formes réelles avec l'utilisation des harmoniques sphériques. Dans ce dernier, les formes de grains « réelles » sont stockées sous la forme d'une base de données. Elles ont été générées en utilisant la décomposition en harmoniques sphériques des formes de grain réelles obtenues par microtomographie. Une décomposition est associée à chaque grain microtomographié. Dans le cas du programme développé, une décomposition en harmoniques sphériques est faite pour une forme générale d'ellipsoïde ou de prisme droit. Cette unique décomposition ayant comme paramètres les trois grandeurs d'élongation, elle permet de générer une grande variété de formes pour l'ellipsoïde ou le prisme droit. La décomposition est possible sans données expérimentales puisque ce sont des formes géométriques dont on peut avoir l'équation analytique exacte. Par exemple, pour un ellipsoïde, la forme analytique exacte de l'équation est :

$$\frac{r^2 \cos^2(\theta) \sin^2(\varphi)}{a^2} + \frac{r^2 \sin^2(\theta) \sin^2(\varphi)}{b^2} + \frac{r^2 \cos^2(\varphi)}{c^2} = 1$$

Le programme génère des formes simplifiées par rapport à la réalité de celles des grains d'un ajout quelconque mais il permet de se rapprocher des géométries que l'on peut rencontrer comme des plaquettes ou des aiguilles. D'autre part, sa relative simplicité de mise en œuvre cadre bien avec l'esprit de la méthodologie qui permet de travailler rapidement sur le potentiel d'un ajout.

La Figure 33 présente des exemples de microstructures VCCTL mettant en œuvre des formes ellipsoïdales et prismes droits. Ce sont des coupes 2D de microstructures 3D générées par le modèle modifié permettant de mélanger plusieurs types de formes. La composition de la pâte de ciment est la même.



*Figure 33 Coupe 2D des microstructures initiales de pâte de ciment générée par le modèle modifié ; clinker (marron) 56 %, cendres volantes (gris foncé) 40 %, gypse (jaune) 4 % ; Gauche : ellipsoïdes allongés pour le clinker et le gypse, sphères pour les cendres volantes ; Droite : sphères pour le clinker et le gypse, prismes droits type plaquette pour les cendres volantes*

La Figure 33 montre bien l'intérêt de ces nouvelles formes malgré leur simplicité. Les valeurs des grandeurs d'élongation choisies donnent des rapports Surface/Volume plus élevés que pour les formes réelles ou les sphères. Or un tel rapport peut avoir une influence non négligeable sur l'hydratation car cette dernière s'effectue alors plus rapidement.



## CHAPITRE 2 HYTEC

Le présent chapitre est consacré au travail réalisé en rapport avec le logiciel HYTEC qui a été choisi pour la troisième étape de la méthodologie. Les points développés ont notamment conduit à faire utiliser les données générées par le VCCTL comme données d'entrée de HYTEC.

### 2.1 Le logiciel HYTEC

#### 2.1.1 Principes algorithmiques

L'objet de cette première partie du chapitre est de présenter brièvement le logiciel HYTEC. HYTEC est un code de géochimie-transport qui permet d'effectuer du transport réactif et donc d'étudier numériquement l'évolution d'un système poreux soumis à l'action d'un fluide ayant une composition donnée. Les simulations qui peuvent être réalisées avec HYTEC peuvent être faites sur des systèmes mono ou bidimensionnels. HYTEC est un code de calcul modulaire qui repose sur le couplage d'un module hydrodynamique et de transport de matière avec un module de réaction interagissant au moyen d'un coupleur [64]. Les deux modules sont les suivants :

- CHESS constitue le module de réaction.
- R2D2 constitue le module hydrodynamique.

Le principe de fonctionnement est le suivant. Le module hydrodynamique simule le transport d'éléments dans un système. Il simule donc l'évolution dans le temps des différents éléments à l'intérieur du système. Le module de réaction simule quant à lui les réactions chimiques et biologiques qui peuvent intervenir dans un système donné. Il est basé sur des lois thermodynamiques et s'appuie sur une base de données thermodynamique afin de calculer l'état d'équilibre du système à partir de son état initial. Afin de pouvoir faire interagir les deux modules, le système doit être discrétisé de deux manières différentes :

- Spatialement tout d'abord. Le système est décomposé en mailles. C'est un maillage de

type Voronoï en volumes finis qui est choisi par défaut dans HYTEC.

- Temporellement ensuite. L'évolution du système va être découpée en intervalles de temps représentatifs qui vont constituer des unités d'évolution.

Pour chaque intervalle de temps choisi, R2D2 simule le déplacement entre les mailles de certains éléments en tenant compte des conditions aux limites. A partir de la nouvelle composition en éléments de la maille CHESS simule alors à son tour le nouvel état d'équilibre dans la maille. Pour ce faire, on peut noter que CHESS dispose aussi d'une approche cinétique notamment sur la dissolution et la précipitation des espèces.

Les détails sur le fonctionnement de R2D2 et de CHESS peuvent être trouvés dans les références suivantes [65] [66], [67] et [3]. Nous nous contenterons de donner les principes généraux de ces programmes. Pour définir l'état d'équilibre du système et donc définir quelles sont les espèces présentes et en quelles quantités, CHESS résout de manière numérique le système formé par toutes les équations associées aux différents phénomènes physico-chimiques. Pour cette résolution, CHESS utilise un algorithme de Newton-Raphson. Pour la résolution de l'état d'équilibre, CHESS fonctionne suivant le diagramme de résolution présenté sur la Figure 34.

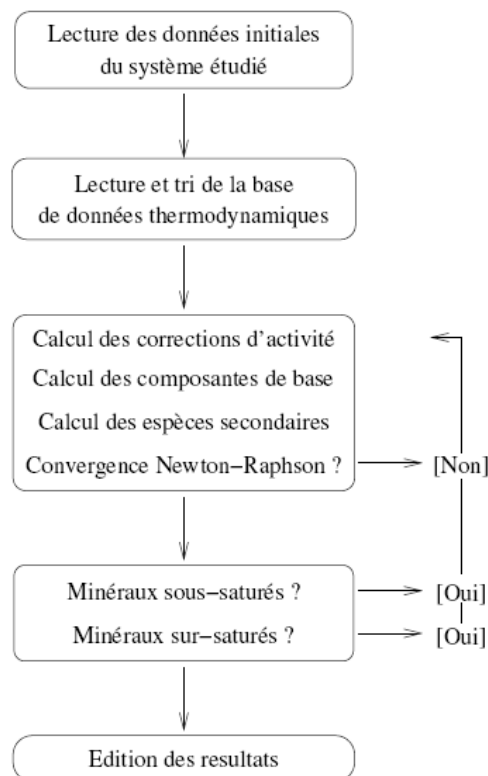


Figure 34 Diagramme de résolution utilisé par CHESS [66]

Sur l'intervalle de temps choisi, HYTEC résout un système complexe intégrant à la fois la partie géochimique issue de CHESS et la composante transport. C'est le même principe de résolution numérique que CHESS. Si il n'y a pas convergence, HYTEC modifie alors la valeur de l'intervalle de temps choisi et renouvelle le calcul. Ce principe de résolution est fourni sur le diagramme de la Figure 35.

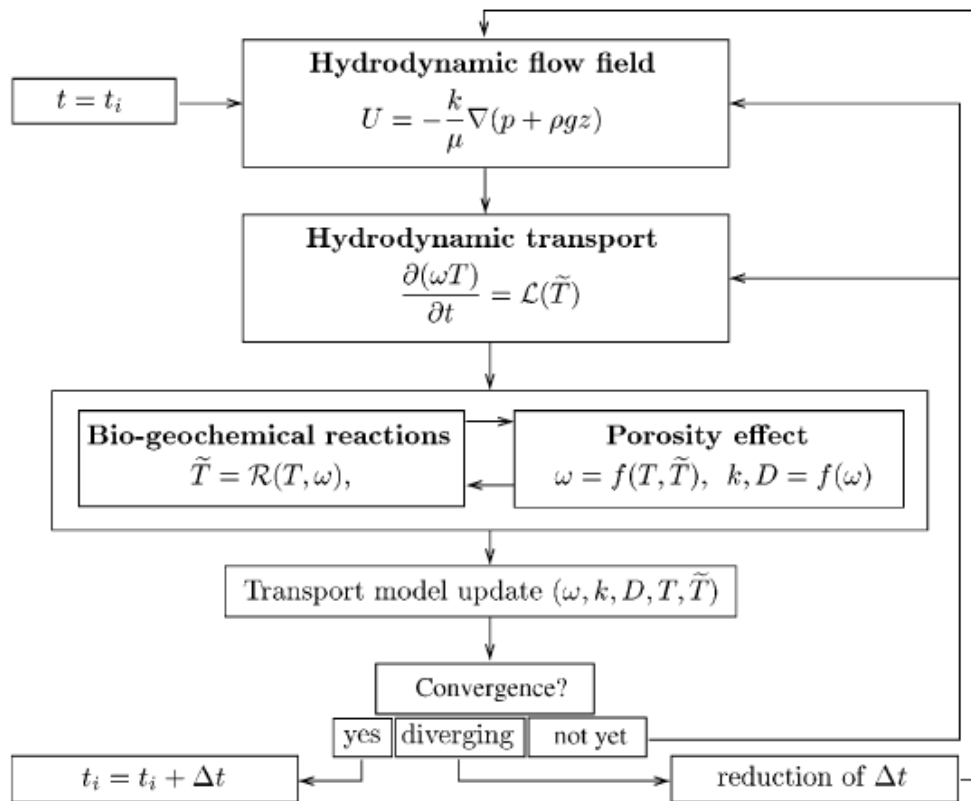


Figure 35 Diagramme des actions consécutives réalisées par HYTEC sur un pas de temps [67]

HYTEC fonctionne sur des architectures logicielles distribuées et repose sur la communication entre ses différents modules.

### 2.1.2 HYTEC du point de vue utilisateur

Après les principes qui sous-tendent le fonctionnement de HYTEC, il convient de présenter les points d'intervention de l'utilisateur qui vont être utilisés pour mettre en application la 3<sup>ème</sup> étape de la méthodologie. Afin de simuler un transport réactif sur un système donné, l'utilisateur doit définir en paramètres d'entrée un certain nombre

d'informations concernant le matériau qui sera le support du système étudié, tels que :

- la porosité du matériau,
- les différentes phases et espèces composant le matériau,
- le coefficient de diffusion du matériau.

Concernant les différentes phases et espèces, une précision importante est requise. La composition du matériau doit être fournie sous forme de concentrations de chacune des espèces et phases. Cette concentration est définie par rapport au volume de porosité du matériau et non par rapport au volume global de matériau.

Concernant le coefficient de diffusion, au même titre que la composition et la porosité du système, il va varier au cours du transport réactif. HYTEC prend en compte l'évolution spatiale et temporelle du coefficient de diffusion :  $D_i(x, t)$ , en utilisant une loi d'Archie modifiée qui relie le coefficient de diffusion à la porosité :

$$D_e(w) = D_e(w_0) \left( \frac{w - w_c}{w_0 - w_c} \right)^m$$

avec :

- $w$  est la porosité,
- $w_0$  est la porosité initiale,
- $w_c$  est une porosité critique en dessous de laquelle il n'y a plus de transfert diffusif (seuil de percolation),
- $m$  est le coefficient d'Archie.

HYTEC recalcule la porosité à chaque pas de temps en prenant en compte les quantités de phases formées et dissoutes. Par exemple, la dissolution d'une quantité de phase  $x$  augmentera donc la porosité et ainsi le coefficient de diffusion selon la loi d'Archie.

Enfin, l'utilisateur doit ensuite définir les conditions aux limites (solution d'attaque, débit, faces exposées...) afin de définir le système total étudié.

### 2.1.3 Passage de l'étape 2 à l'étape 3 : Le lien HYTEC-VCCTL

Dans la méthodologie SNAS, le but est de faire travailler au maximum les différents outils en synergie entre les différentes étapes. Donc, pour la troisième étape de la méthode,

l'utilisation de HYTEC pour simuler la dégradation de pâtes de ciments se fait en se basant sur les résultats fournis par la version modifiée du VCCTL utilisée pour la deuxième étape. Ainsi, pour simuler la dégradation d'une pâte de ciment à une échéance donnée, on suppose donc que le matériau que l'on va dégrader avec HYTEC est le même que celui qui a été généré par le VCCTL lors de l'étape précédente.

Les microstructures VCCTL permettent d'accéder à la composition détaillée d'une pâte de ciment à une échéance donnée : quantité des différentes phases et de la porosité à un instant  $t$ . Ainsi un simple calcul de conversion permet d'obtenir les concentrations de chacune des phases dans la porosité. Le passage de la composition des phases de la microstructure VCCTL au système constitué dans HYTEC nécessite certaines adaptations car les bases de données des phases pour les deux logiciels ne sont pas équivalentes. Ainsi certaines phases existant au sein de la base de données du VCCTL n'ont pas d'équivalent dans HYTEC ou bien sont nommées différemment. C'est le cas par exemple de  $C_3AH_6$  qui est désigné sous le terme d'hydrogrenat ( $C_3AS_xH_{6-2x}$ ) dans HYTEC. Comme l'hydrogrenat n'est pas une phase majoritaire, cela ne nous semble pas constituer une approximation critique vis-à-vis de la répartition de Si et donc de la validité des résultats. Toutefois les phases principales de la pâte de ciment (C-S-H, C-S-H pouzzolanique, Portlandite, Ettringite, AFm) existent de manière équivalente dans les deux bases de données.

Pour ce qui est de la phase hydrate indifférenciée propre au modèle modifié du VCCTL et issue de l'hydratation des ajouts, le passage est relativement simple. Dans le modèle VCCTL, cette phase est supposée être un assemblage de différentes phases qui ne peuvent pas être décrites séparément par le VCCTL.

D'autres adaptations sont faites pour les phases anhydres restantes (phases non hydratées du ciment initial) qui sont considérées comme inertes vis-à-vis du transport réactif. Ceci n'est pas particulier à notre approche puisque actuellement aucune simulation n'arrive à bien simuler la dissolution des phases anhydres au cours de tests de lixiviation.

Le coefficient de diffusion de la pâte de ciment peut également être estimé à partir des microstructures VCCTL. Ce dernier est obtenu à partir de la microstructure à l'aide d'un module complémentaire du VCCTL qui permet de calculer la conductivité ionique d'une microstructure de pâte de ciment [68]. Le calcul repose sur les diverses propriétés conductives des différentes phases ainsi que la morphologie de la structure et permet d'obtenir le « formation factor » de la microstructure noté  $F$  [68]. Le « formation factor » est intimement

lié à la microstructure considérée et est indépendant de l'espèce diffusante considérée. Pour une espèce donnée,  $F$  est lié au coefficient de diffusion  $D_\mu$  de l'espèce dans la microstructure par la relation :

$$F = \frac{D_\infty}{D_\mu}$$

avec :

$D_\infty$  : coefficient de diffusion de l'espèce dans l'eau à dilution infinie

D'autre part, on a vu que pour l'évolution du coefficient de diffusion, HYTEC utilisait une loi d'Archie. Il faut choisir la valeur du coefficient  $m$ . On utilise pour cela des données adéquates issues de la littérature.

## 2.2 Choix des conditions pour l'étape 3

Deux types d'environnement agressif ont été étudiés. Le premier est la lixiviation par l'eau pure et le second est une solution saturée en gypse (sulfate de calcium). Ces deux tests sont choisis car ils permettent de fournir des informations de résistances à la dégradation pour une pâte de ciment qui sont généralement utilisées pour estimer la qualité d'un ciment. La lixiviation par l'eau pure va principalement conduire à des dissolutions de phases, tandis que la lixiviation par une eau saturée en gypse peut conduire à la précipitation de phases secondaires comme l'ettringite. La précipitation d'ettringite peut conduire à un gonflement qui peut entraîner des fissures et donc des endommagements critiques pour le matériau [99].

Concrètement, pour ce qui est de la pâte de ciment, nous avons choisi d'étudier la dégradation de pâtes âgées de 28 jours (pour les différents matériaux de l'étude). Toutefois, des simulations complémentaires peuvent être facilement faites à des échéances plus longues car une échéance de 28 jours n'est pas forcément favorable à des ajouts qui auraient un caractère pouzzolanique.

Nous avons aussi choisi une symétrie monodimensionnelle de la dégradation. Ceci est bien suffisant pour discriminer l'effet des ajouts et réduit considérablement la durée des calculs lors des simulations ; ceci surtout dans la logique de la lixiviation. Le système formé pour la dégradation est composé d'une pâte de ciment qui est assimilée à un rectangle de 5 cm

de long pour 1 mm de large. Cet échantillon est partagé en 50 mailles qui sont des carrés de 1 mm de côté. Le milieu agressif est supposé être en contact avec la pâte sur une de ses largeurs et se propager dans le milieu suivant sa longueur. Pour l'attaque sulfatique, la solution d'attaque est saturée vis-à-vis du gypse et sa concentration est supposée être maintenue constante à l'extrémité de contact avec le matériau. Aucun flux n'est imposé pour le déplacement à l'intérieur du matériau. La simulation de dégradation est effectuée sur une période de 10 ans. Les paramètres qui seront utilisés sont d'une part l'épaisseur dégradée (épaisseur ne contenant plus de Portlandite) pour la lixiviation par l'eau pure et la quantité d'ettringite précipitée dans le cas de la lixiviation par la solution saturée de gypse.





## CONCLUSION

Cette partie a décrit le travail réalisé afin de mettre en place les outils nécessaires à la méthode SNAS. C'est-à-dire de faire de la méthodologie une réalité fonctionnelle en choisissant et adaptant certains logiciels. Il convient aussi de rappeler que la méthode SNAS n'est pas dépendante des logiciels utilisés et que le choix opéré dans ce travail de thèse a été dicté par les logiciels disponibles au moment de cette dernière. Ces logiciels étaient les meilleurs du moment mais malgré tout encore bien perfectibles d'où la nécessité de certaines adaptations. L'avenir permettra donc d'avoir des outils plus performants et ainsi d'améliorer les prédictions réalisées à partir de la méthode SNAS.

La majeure partie des efforts a consisté à comprendre le VCCTL afin de le modifier pour qu'il puisse prendre en compte une grande gamme d'ajouts sans recourir à la programmation du code. Ceci a été rendu possible en généralisant l'approche faite sur les laitiers par le NIST. Seuls les aspects chimiques ont été considérés et la démarche pourrait être encore affinée en considérant d'autres aspects comme la possibilité de nucléer des hydrates, comme C-S-H, à la surface d'ajouts pas forcément très réactifs chimiquement, comme c'est le cas avec la calcite.

L'autre point majeur est le couplage qui est réalisé entre les microstructures générées par le VCCTL et HYTEC. Ce dernier n'est pas forcément trivial mais une fois fonctionnel, il peut être automatisé et donc générer une interdépendance intéressante entre ces deux logiciels.



**PARTIE II : MISE EN ŒUVRE DE LA METHODOLOGIE :**

**APPLICATION A UN LAITIER HF ET UNE CENDRE VOLANTE DE LIT  
FLUIDISE CIRCULANT**



## INTRODUCTION

Cette seconde partie est consacrée à la mise en œuvre de la méthode SNAS décrite dans la partie I. Cette dernière repose sur des données expérimentales dont le rôle est double :

- d'une part fournir les données expérimentales nécessaires aux outils numériques.
- d'autre part pouvoir confronter la méthodologie à la réalité expérimentale.

Le schéma de la Figure 36 présente de manière synthétique les composantes expérimentales et leur intervention dans la mise en œuvre de la méthodologie.

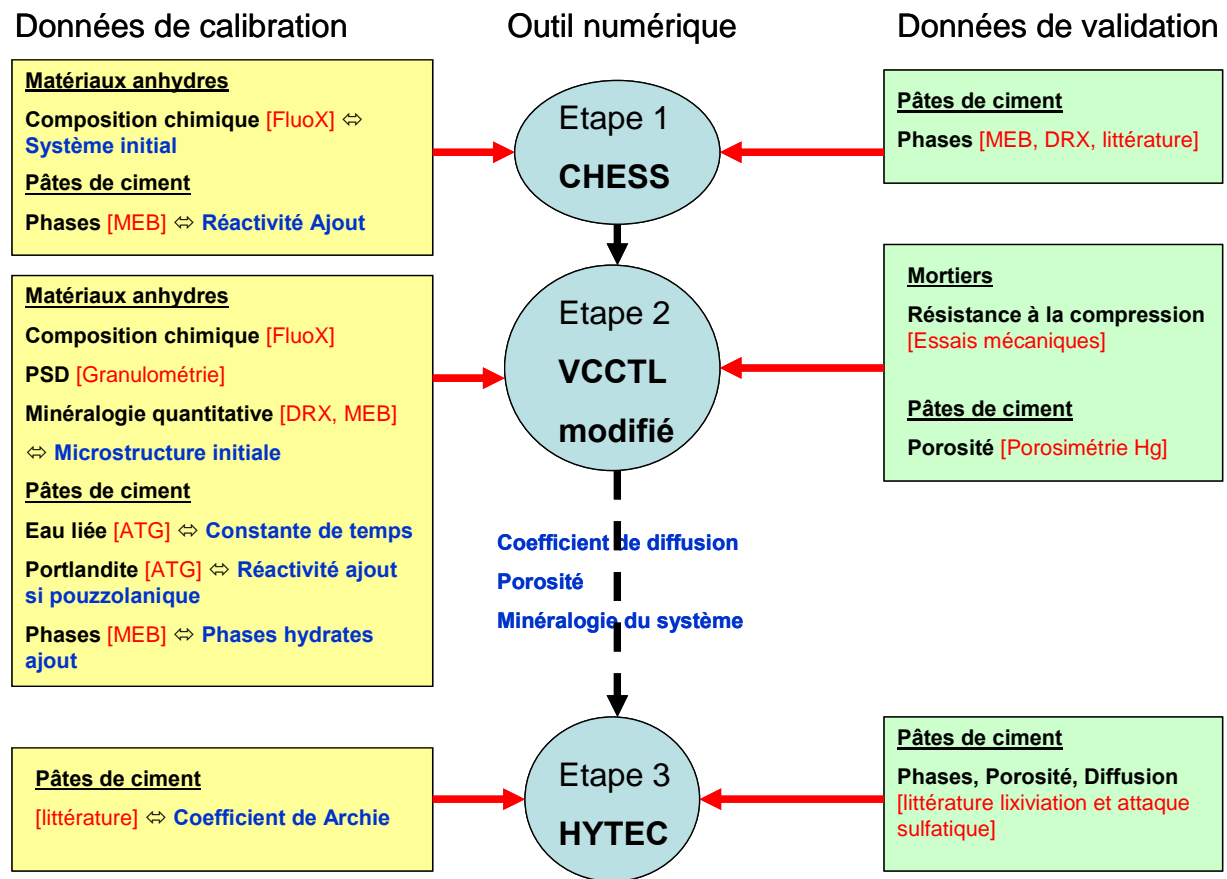


Figure 36 Intervention des différentes composantes expérimentales dans la mise en œuvre de la méthodologie

Il est aussi fondamental d'expliquer que la mise en œuvre de la méthodologie n'avait pas pour but la validation exhaustive de la méthodologie avec un résultat final fiable à travers un outil d'aide à la décision pour le choix d'un ajout finalisé. Le but consistait en une vérification de la faisabilité de la méthode. Ainsi dans un premier temps, la méthode a été

appliquée sur ciment sans ajout (CEM I 52.5) qui servira de référence par rapport aux ciments avec ajouts réalisés par substitution partielle de ce dernier. Les deux ajouts retenus sont un laitier H.F. (un ajout connu et largement employé dans les ciments) et une cendre volante de lit fluidisé circulant (CVLFC) qui constitue un ajout plus innovant car encore peu étudié et donc tout à fait adéquat pour estimer la pertinence de la méthode. Il est aussi primordial d'indiquer que les ciments avec ajouts ont été réalisés en laboratoire par un simple mélange entre le CEM I et l'ajout. Ces ciments ne sont donc pas des ciments optimisés ne serait-ce que vis-à-vis de la quantité de sulfate de calcium.

## CHAPITRE 1

### Application de la méthode sur le CEM I

#### 1.1 Caractérisation du CEM I

Pour notre étude, le ciment retenu à titre de référence est un CEM I 52.5 N.

##### 1.1.1 Composition chimique

Les données de composition chimique présentées dans ce paragraphe ont été fournies par le cimentier. Les résultats obtenus par analyse en Fluorescence X sont présentés dans le Tableau 4.

Concentrations massiques (en %)	
Elément	CEM I
O	39.9
Na	0.1
Mg	0.7
Al	2.2
Si	8.3
P	0.1
S	2
K	0.8
Ca	43.6
Ti	0.1
Fe	2
Total	99.8
Bouclage sans correction (en %)	97.88

Tableau 4 Composition élémentaire du CEM I déterminée par analyse en Fluorescence X

Pour les résultats d'analyse présentés dans le Tableau 4, les fractions massiques pour chaque élément présentées dans ce tableau sont issues d'un calcul post-analytique destiné à réaliser un bouclage à 100 %. D'autre part, les éléments présents sous forme de traces ne sont

pas présentés dans ce tableau. Enfin, les carbonates ne sont pas pris en compte. Cette approximation est justifiée par l'analyse en DRX Rietveld (présentée dans le Tableau 6) qui met en évidence une faible quantité de calcite (0.6 %). La composition en oxyde du CEM I est présentée dans le Tableau 5.

		Composition massique en oxydes
Oxyde		CEM I
SiO <sub>2</sub>	(%)	20.76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%)	4.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%)	2.70
CaO	(%)	65.38
Na <sub>2</sub> O	(%)	0.07
K <sub>2</sub> O	(%)	0.88
MgO	(%)	1.38
S SO <sub>3</sub> total	(%)	3.30
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%)	0.02
TiO <sub>2</sub>	(%)	0.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(%)	0.21
SrO	(%)	0.02
Perte au feu (1000 °C)	(%)	0.83
Total	(%)	100.37
CaO Libre	(%)	0.31
K <sub>2</sub> O soluble	(%)	0.79
Na <sub>2</sub> O soluble	(%)	0.05

*Tableau 5 Composition en oxydes pour le CEM I*

Comme pour les résultats de l'analyse en fluorescence X, les oxydes présents sous forme de traces ne sont pas présentés dans le Tableau 5. Les résultats présentés dans le Tableau 4 et le Tableau 5 montrent une présence relativement élevée de magnésium. Ceci est une donnée importante à prendre en compte pour les travaux qui seront réalisés avec ce ciment.



### 1.1.2 Minéralogie

Les analyses minéralogiques sont effectuées par DRX quantitative par la méthode de Rietveld. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Composé	Formule	Composition massique (en %)
Alite mono	<b>C<sub>3</sub>S</b>	61.4
Aluminate cubique	<b>C<sub>3</sub>A</b>	3.9
Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>	0.3
Arcanite	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.7
Belite	<b>C<sub>2</sub>S</b>	20.1
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	0.6
Chaux CaO	CaO	0.3
Ferrite	<b>C<sub>4</sub>AF</b>	9.9
Gypse	CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	1.4
Périclase	MgO	0.2
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>	0.3
Quartz	SiO <sub>2</sub>	0.2
Semi-hydrate	CaSO <sub>4</sub> 1/2H <sub>2</sub> O	0.6
Somme		99.9

Tableau 6 Résultats des analyses semi-quantitatives DRX Rietveld effectuées sur le CEM I ; les formules écrites en notation cimentière sont en gras

Les résultats du Tableau 6 confirment les observations faites à partir des données d'analyse chimique avec une quantité relativement élevée d'oxyde de magnésium et une relativement faible quantité de calcite.

### 1.1.3 Répartition granulaire

Les mesures granulométriques ont été effectuées sur un granulomètre laser Coulter LS 230 en utilisant le module petit volume. Le fluide porteur utilisé était l'éthanol. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 37.

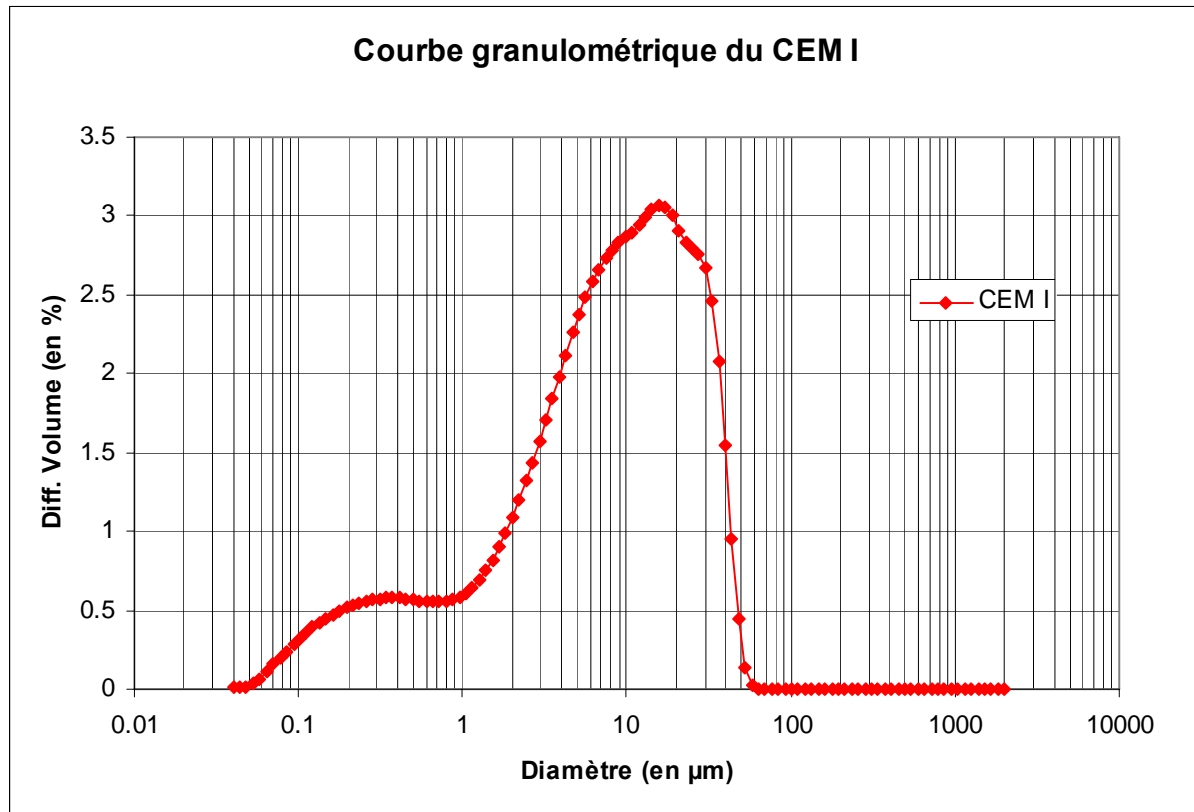


Figure 37 Courbe granulométrique du CEM I de l'étude

On voit que le CEM I présente une fraction majoritaire entre 1 et 50  $\mu\text{m}$  ; le maximum se situe aux alentours de 15  $\mu\text{m}$ .

#### 1.1.4 Autres caractéristiques physiques

La masse volumique du CEM I ainsi que sa surface Blaine ont également été déterminées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7. La surface Blaine est relativement faible pour un CEM I.

	Masse volumique (en $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Blaine (en $\text{cm}^2/\text{g}$ )
CEM I	3.15	3592

Tableau 7 Masse volumique et surface Blaine du CEM I de l'étude

## 1.2 Mise en œuvre de la méthodologie sur le CEM I

Pour cette étude, un rapport  $E/C = 0.5$  a été choisi pour les pâtes de ciment et les mortiers. Nous avons choisi ce rapport car c'est celui qui est utilisé dans la norme NF-EN-196-1 pour les essais mécaniques sur mortier [9]. Les pâtes étant faites sur de petits volumes, les problèmes de ségrégation ont été évités.

### 1.2.1 Première étape

Les assemblages de phases pour un CEM I sont bien connus. Aussi, l'application de la première étape de la méthode au CEM I permet de vérifier la pertinence de cette dernière. D'autre part, ceci nous permet d'accéder aux quantités théoriques maximales de Portlandite qui peuvent être atteintes dans les pâtes de ciment étudiées. Cette donnée sera utile pour étudier l'effet des ajouts et quantifier la réaction pouzzolanique et l'effet de dilution.

Nous avons raisonné sur un système composé de 100g de ciment et 50 ml d'eau (pour respecter le rapport  $E/C$  choisi pour l'étude) et fourni en données d'entrée au logiciel CHESS un système composé des différents éléments issus des oxydes. CHESS a alors calculé la composition volumique du système à l'équilibre (Tableau 8).

Phase	% volumique
CH	20.12
C-S-H ( $C/S=1.7$ )	57.40
AFm	16.10
Hydrotalcite	3.44
Ettringite	2.94

Tableau 8 Composition du système calculé par CHESS pour le CEM I

Pour les résultats présentés dans le Tableau 8, la dénomination ettringite regroupe les diverses formes de cette dernière dont celle avec du fer en substitution. De même, la dénomination AFm regroupe diverses formes dont le monosulfoaluminate de calcium hydraté, le monocarboaluminate de calcium hydraté, les variantes substituées en fer... La composition obtenue est cohérente avec celle d'une pâte de CEM I classique, toutefois certains commentaires peuvent être faits :

- La présence d'hydrotalcite en quantité non négligeable est due à la forte teneur en

magnésium du ciment déjà évoquée.

- L'ettringite est stabilisée par les carbonates car on a formation de monocarboaluminate de calcium hydraté. En l'absence de carbonate, la base de données utilisée considère le monosulfoaluminate de calcium hydraté comme une phase stable même à température ambiante [70].
- On ne note pas de présence de  $C_3AH_6$ , ni d'hydrogrenats. D'un point de vue thermodynamique, ces phases ne sont pas stables en présence de faibles quantités de sulfates.

Les données qualitatives obtenues expérimentalement par analyse DRX sur un échantillon de pâte de ciment CEM I âgée de 90 jours (Figure 38) sont en bon accord avec les résultats fournis par CHESS. La Portlandite, l'ettringite et le halo des C-S-H sont retrouvés sur le diagramme. Les autres phases dont les phases AFm et Hydrotalcite sont plus difficiles à identifier car moins bien cristallisées et intimement mélangées aux C-S-H.

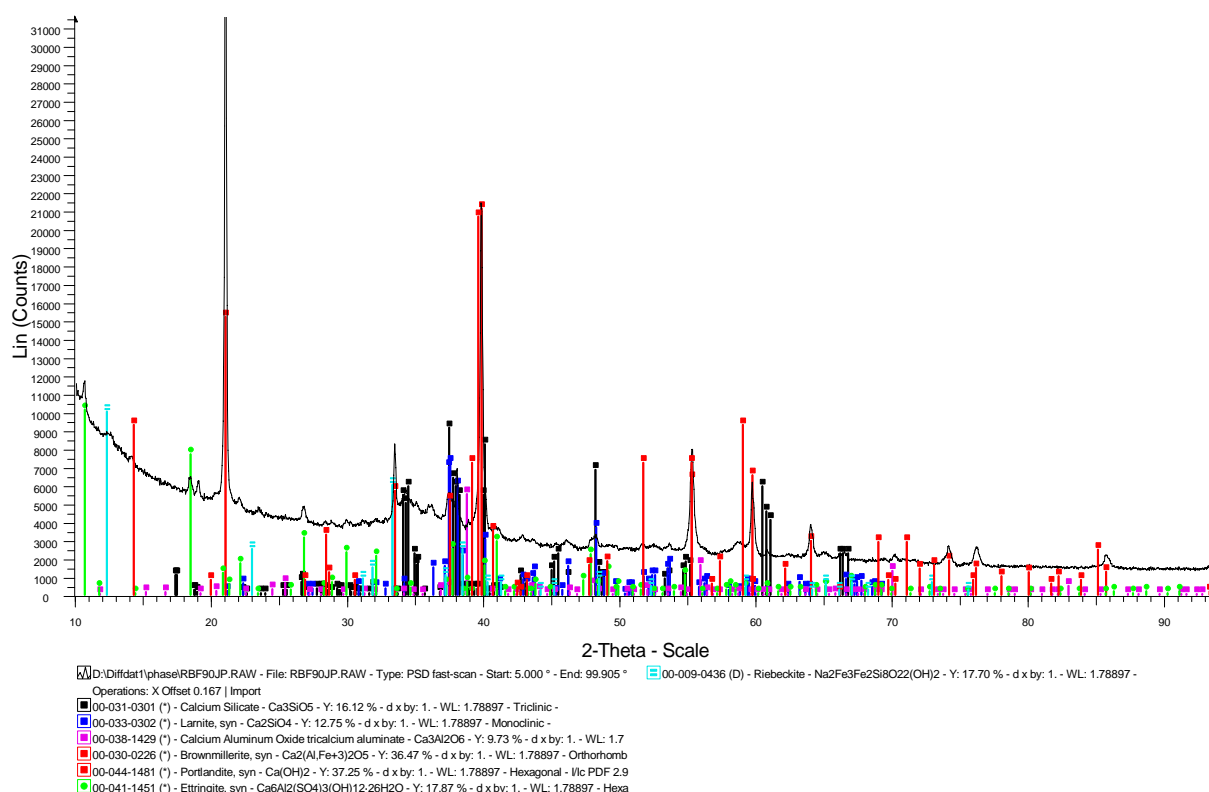


Figure 38 Diagramme DRX ; pâte de ciment CEM I ; 90 jours

D'un point de vue qualitatif, les résultats fournis par CHESS semblent satisfaisants. Dans le but d'évaluer également leur valeur quantitative, nous avons voulu comparer nos résultats à ceux obtenus par B. Lothenbach [85] avec le code de spéciation géochimique GEMS afin de simuler la composition d'une pâte de ciment totalement hydratée à différentes températures. Le Tableau 9 donne la composition chimique du ciment modélisé par Lothenbach. A titre de comparaison, la composition chimique de notre ciment est également rappelée.

Oxyde	% massique	
	CEM I	Lothenbach
SiO <sub>2</sub>	20.76	22.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.54	2.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.70	1.9
CaO	65.38	65.7
MgO	1.38	0.85
K <sub>2</sub> O	0.88	0.22
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.13
SO <sub>3</sub>	3.30	2.2
CO <sub>2</sub>	0.26	1.6
CaO libre	0.31	0.45

Tableau 9 Composition chimique du ciment étudié par Lothenbach [85] ; Comparaison avec le CEM I de notre étude

Pour la comparaison des résultats, les quantités de phases sont exprimées en moles d'hydrate pour 100g de ciment anhydre. Afin d'obtenir des valeurs en moles, il a fallu transformer les quantités volumiques présentées dans l'article en quantités molaires. Pour cela, nous avons utilisé les valeurs de volumes molaires donnés dans un article de Lothenbach et al. [86]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 10.

Phase	Lothenbach ; GEMS	CEM I ; CHESS
	(en mol/100g de ciment)	
C-S-H (C/S = 1.7)	0.3636	0.3377
CH	0.4187	0.3858
AFm	0.0230	0.0327
Ettringite	0.0093	0.0025
Hydrotalcite	0.0033	0.0084

Tableau 10 Concentrations molaires des hydrates obtenus pour les deux études

Avant toute comparaison, il faut indiquer que les bases de données thermodynamiques utilisées par les logiciels CHESS et GEMS ne sont pas identiques. Ceci induit forcément des

variations dans les résultats obtenus. Néanmoins, ces dernières sont mineures et les résultats obtenus pour le ciment de notre étude sont comparables à ceux obtenus par Lothenbach compte tenu des différences de composition entre les deux ciments. Notamment, les deux phases majoritaires (C-S-H ( $C/S = 1.7$ ) et CH) sont obtenues en quantités comparables. On observe des différences plus notables pour les phases secondaires (phases incorporant de l'aluminium ou du fer) sans pour autant perdre une relative cohérence. Lothenbach prédit la formation d'AFm et d'ettringite comme phase prépondérantes. L'Hydrotalcite est présente en plus faible quantité qu'avec notre ciment qui contient beaucoup plus de MgO. Ceci conduit à diminuer l'ettringite et les AFm. Donc dans l'ensemble, on a tout de même une bonne cohérence ; ce qui valide notre approche utilisant CHES.

## **1.2.2 Deuxième étape**

### **1.2.2.1 Génération et hydratation des microstructures VCCTL**

Toutes les étapes afin de pouvoir produire les résultats de simulation avec le VCCTL sont détaillées ci-après. Ceci peut servir de mode opératoire vis-à-vis de l'utilisation du VCCTL pour de futurs utilisateurs.

La première étape est de rentrer dans la base de données du VCCTL le ciment utilisé. Pour cela, on applique la méthodologie décrite dans la documentation du VCCTL [52] et complétée par Kamali et al. [53]. Pour ce faire, il convient d'avoir :

- 1) des images MEB avec cartographies élémentaires X réalisées sur le ciment CEM I,
- 2) la distribution granulométrique,
- 3) la finesse Blaine.

Une fois le ciment entré dans la base de données, il est possible de générer la microstructure. Les étapes pour la génération d'une microstructure sont données dans le paragraphe suivant.

#### **1.2.2.1.1 Génération des « PSD »**

Des fichiers « PSD » (Particle Size Distribution) sont générés pour chacun des types de grain composant la microstructure initiale de la pâte de ciment :

- les grains de clinker,

- les grains de gypse, hemihydrate ou anhydrite.

Chaque fichier « PSD » donne la distribution des tailles de particules pour un type de grain donné pour la fraction volumique que va représenter ce type de grain sur le total volumique de tous les grains de la microstructure.

Pour générer de tels fichiers, le programme essaie de distribuer les particules suivant une distribution de taille de particules (réelle) donnée dans le volume dont il dispose pour les grains. Cette distribution de taille de particule fait partie de la base de données qui contient les informations relatives au CEM I considéré.

La distribution des particules pour créer un fichier « PSD » se fait en tenant compte de la densité du matériau.

#### **1.2.2.1.2 Génération de la microstructure initiale non distribuée**

Une fois que tous les fichiers PSD des différents types de grain composant la microstructure ont été générés, le programme génère une microstructure tridimensionnelle initiale de pâte de ciment. Cette microstructure est un parallélépipède (on prend souvent un cube) dans lequel sont distribués aléatoirement les différents types de grains qui composent le ciment. La dimension des côtés du cube est variable en fonction du volume des voxels considérés (de  $0.25^3 \mu\text{m}^3$  à  $1 \mu\text{m}^3$ ) et du nombre de voxels. Généralement un cube de  $100 \mu\text{m}$  d'arrête est suffisant avec des voxels de  $1 \mu\text{m}^3$ , soit 1 million de voxels. L'espace qui n'est pas occupé par les grains est l'eau contenue dans la porosité initiale. Le ratio de l'espace occupé par les grains sur celui occupé par l'eau de porosité respecte le ratio E/C massique souhaité pour la pâte de ciment. Ce ratio est égal à 0.5 pour notre étude. Pour générer la microstructure on choisit la forme dite « réelle » qui a été obtenue par caractérisation par microtomographie d'un type de ciment [36] (le ciment 133 en nomenclature NIST qui est l'équivalent d'un CEM I).

L'augmentation de la résolution des voxels permet d'obtenir une microstructure avec une représentativité améliorée mais ne change pas de manière significative les résultats quantitatifs obtenus. Ceci augmente en revanche de manière significative les temps de calcul. C'est pour cela que le choix a été fait de travailler avec des résolutions standards.

#### **1.2.2.1.3 Hydratation**

#### 1.2.2.1.3.1 Paramètres expérimentaux choisis

Pour respecter les conditions expérimentales choisies pour la deuxième étape de la méthode, les conditions d'hydratation adoptées dans le modèle sont les suivantes :

- Conditions isothermes à 21°C
- Conditions saturées.

#### Calibration de la constante de temps

La première calibration à effectuer correspond à la calibration du facteur de conversion temps / cycles appelé  $\beta$ . La formule reliant le temps au nombre de cycles est la suivante :

$$t = \frac{\beta}{K} \times c^2$$

avec :

$t$  : temps d'hydratation en heures.

$c$  : nombre de cycles d'hydratation effectués par le programme.

$\beta$  : facteur de conversion cycles / temps en  $\text{h}/(\text{cycles})^2$  ; paramètre externe qui doit être calibré par l'utilisateur.

$K$  : paramètre calculé par le programme relié à la cinétique.

Afin de calibrer la valeur de  $\beta$ , le taux d'hydratation de la pâte de ciment doit être utilisé. Connaissant la valeur expérimentale de ce taux pour une échéance donnée, l'utilisateur recherche le nombre de cycles d'hydratation pour lequel le VCCTL atteint la même valeur. L'utilisateur peut alors savoir à quel temps d'hydratation correspond le nombre de cycle ainsi déterminé.

#### 1.2.2.1.3.1.1 Détermination expérimentale du taux d'hydratation

Pour la détermination expérimentale du taux d'hydratation de la pâte de ciment, le NIST préconise deux méthodes qui consistent chacune à accéder à une propriété différente de la pâte de ciment :

- Mesure du retrait chimique [54]
- Mesure de la quantité d'eau liée [55]



Nous avons choisi d'utiliser la mesure de la quantité d'eau liée. Cette mesure est effectuée par ATG (voir les annexes pour le détail de la méthodologie et les méthodes de calcul). La valeur de  $\beta$  est calibrée à partir d'une pâte de ciment CEM I âgée de 2 jours. Pour obtenir le taux d'avancement de l'hydratation à partir de la quantité d'eau liée, la formule suivante est utilisée :

$$\alpha(t) = \frac{w_n(t)}{w_n(\infty)}$$

avec :

$\alpha(t)$  : degré d'avancement massique pour un échantillon à l'instant  $t$

$w_n(t)$  : quantité d'eau liée pour un échantillon à l'instant  $t$  (en g d'eau pour 100 g de ciment anhydre)

$w_n(\infty)$  : quantité d'eau liée pour un échantillon complètement hydraté (en g d'eau pour 100 g de ciment anhydre)

Expérimentalement, pour obtenir  $w_n(t)$  on utilise la relation suivante :

$$w_n(t) = \frac{\Delta m_{eau}^{105-1000}(t)}{m_{échantillon}^{1000}(t)} \times 100$$

avec :

$\Delta m_{eau}^{105-1000}(t)$  : masse d'eau perdue par l'échantillon entre 105 et 1000°C

$m_{échantillon}^{1000}(t)$  : masse de l'échantillon à 1000°C assimilée à la masse de ciment anhydre contenue dans l'échantillon

On a alors l'égalité :

$$\Delta m_{eau}^{105-1000}(t) = \Delta m_{échantillon}^{105-1000}(t)$$

avec :

$\Delta m_{échantillon}^{105-1000}(t)$  : perte de masse de l'échantillon entre 105 et 1000°C

si les deux conditions suivantes sont remplies :

- Absence de carbonatation,
- Absence de perte de masse significative avant 1000°C pour un échantillon de ciment anhydre soumis à la même analyse ATG.

L'évolution de la perte de masse en fonction du temps pour le CEM I anhydre obtenue

par analyse ATG est présentée sur la Figure 39. On observe une perte de masse faible entre 100 et 1000°C. Ces pertes correspondent principalement à la décarbonatation de la calcite et à la déshydratation de Portlandite mise en évidence par l'analyse DRX Rietveld dans le ciment anhydre. Ces pertes représentent moins de 1% de la masse totale de l'échantillon et permettent donc de considérer que la deuxième condition nécessaire à l'utilisation de l'égalité précédente est vérifiée.

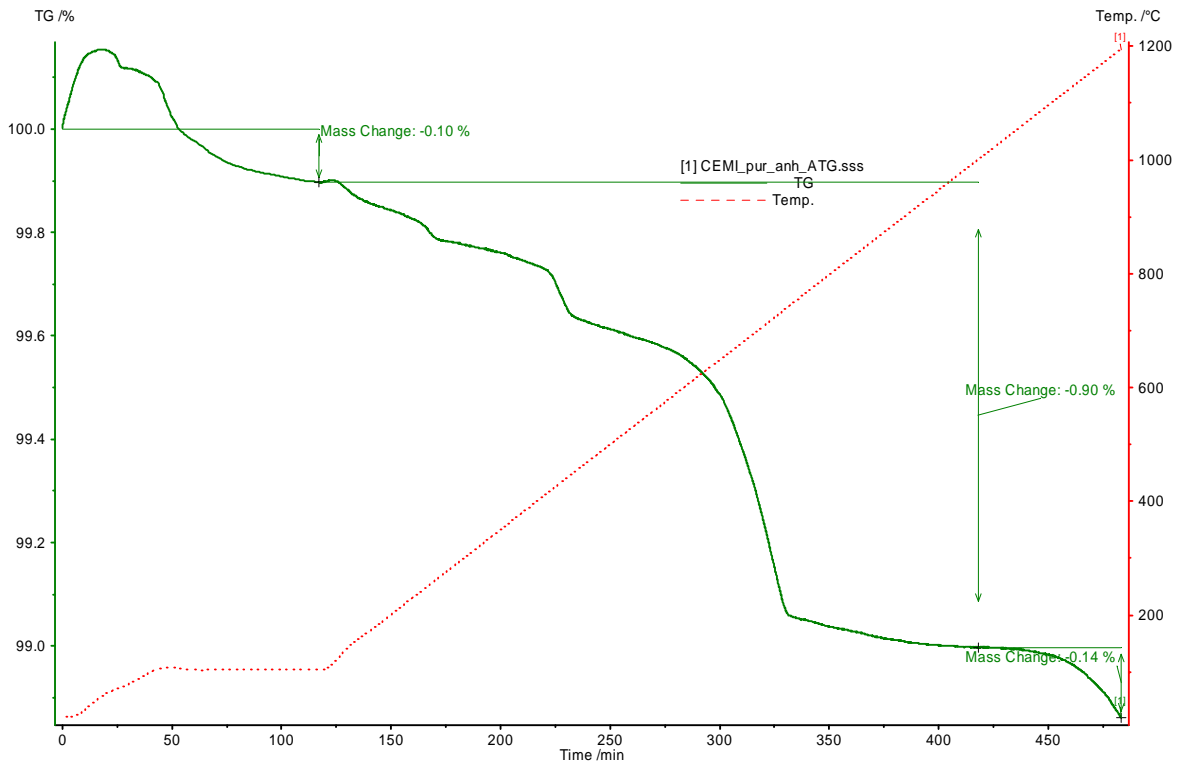


Figure 39 Courbe d'évolution de la perte de masse en fonction du temps mesurée pour le CEM I anhydre par analyse ATG

L'évolution de la perte masse en fonction du temps pour la pâte de ciment CEM I âgée de 2 jours obtenue par ATG est présentée sur la Figure 40. Une légère inflexion correspondant à une décarbonatation vers 800°C [92] est observée. Cette perte de masse n'est pas significative par rapport aux pertes globales d'eau liée et nous choisissons donc de la négliger. Ceci nous permet donc de considérer que la première condition nécessaire à l'utilisation de l'égalité précédente est vérifiée.

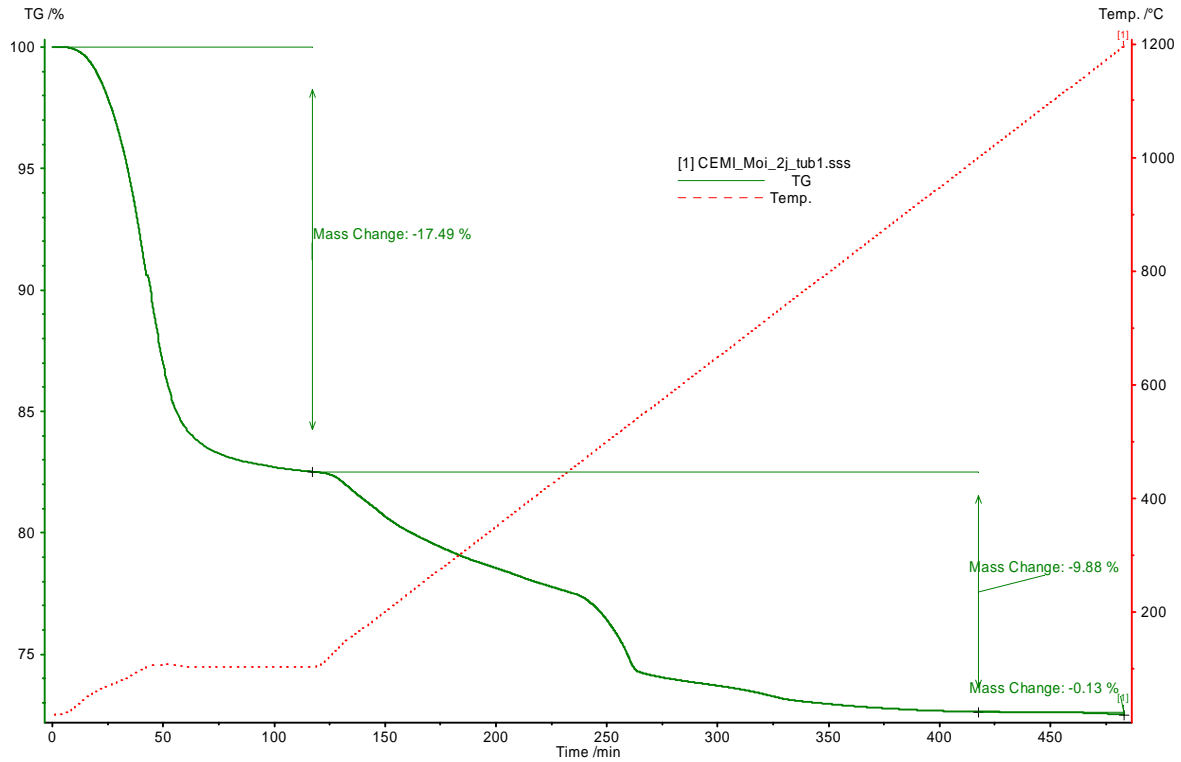


Figure 40 Courbe d'évolution de la perte de masse en fonction du temps pour la pâte de ciment CEM I âgée de 2 jours mesurée par analyse ATG

Les deux résultats précédents permettent de se placer dans l'hypothèse suivant laquelle la perte de masse correspondant à l'eau liée correspond à la perte de masse globale de l'échantillon entre 105 et 1000°C. Afin de déterminer la valeur de  $w_n(2 \text{ jours})$  à partir de l'exploitation de la courbe de la Figure 40, on raisonne sur 100 g d'échantillon.

On obtient alors :

$$\Delta m_{\text{échantillon}}^{105-1000}(2 \text{ jours}) = 9.88 \text{ g}$$

$$m_{\text{échantillon}}^{1000}(2 \text{ jours}) = 72.63 \text{ g}$$

d'où :

$$w_n(2 \text{ jours}) = 13.60 \text{ g}$$

Pour obtenir la valeur de  $w_n(\infty)$  on utilise la méthode de calcul basée sur une approximation théorique fournie dans la note du NIST [55]. La note fournit les quantités théoriques d'eau liée produite pour les cinq phases principales du ciment pour une hydratation complète (en g d'eau / g de phase dans le ciment). En combinant ces valeurs avec les données de la minéralogie quantitative du ciment, on peut alors calculer la quantité théorique d'eau liée dans le ciment CEM I pour une hydratation complète (Tableau 11).

Phase	Coefficient (d'après [55]) (en g d'eau / g de phase dans le ciment)	Données quantitative pour le CEM I (en g de phase pour 100 g de ciment)	Masse d'eau liée à hydratation infinie (en g)
C <sub>3</sub> S	0.24	61.433	14.744
C <sub>2</sub> S	0.21	20.067	4.214
C <sub>3</sub> A	0.4	3.933	1.573
C <sub>4</sub> AF	0.37	9.9	3.663
Chaux libre	0.33	0.067	0.022
Total			24.216

*Tableau 11 Détermination de  $w_n(\infty)$  à partir de la composition minéralogique du ciment CEM I et des valeurs théoriques d'eau liée produite pour les cinq phases majeures du ciment à hydratation complète*

D'après le tableau on a donc :

$$w_n(\infty) = 24.216 \text{ g}$$

On en déduit :

$$\alpha(2 \text{ jours}) = 0.562$$

Cet avancement est tout à fait en accord avec la littérature.

#### 1.2.2.1.3.1.2 Détermination de la constante de temps

Une fois la valeur du taux d'avancement à 2 jours déterminé expérimentalement, on cherche à déterminer  $\beta$  par une simulation numérique d'hydratation de la microstructure de la pâte de ciment CEM I. Pour ce faire, on lance une simulation de 600 cycles en choisissant une valeur de  $\beta$  quelconque. En étudiant l'évolution du taux d'avancement en fonction du nombre de cycles (Figure 41), on trouve :  $\alpha = 0.562 \leftrightarrow 417$  cycles

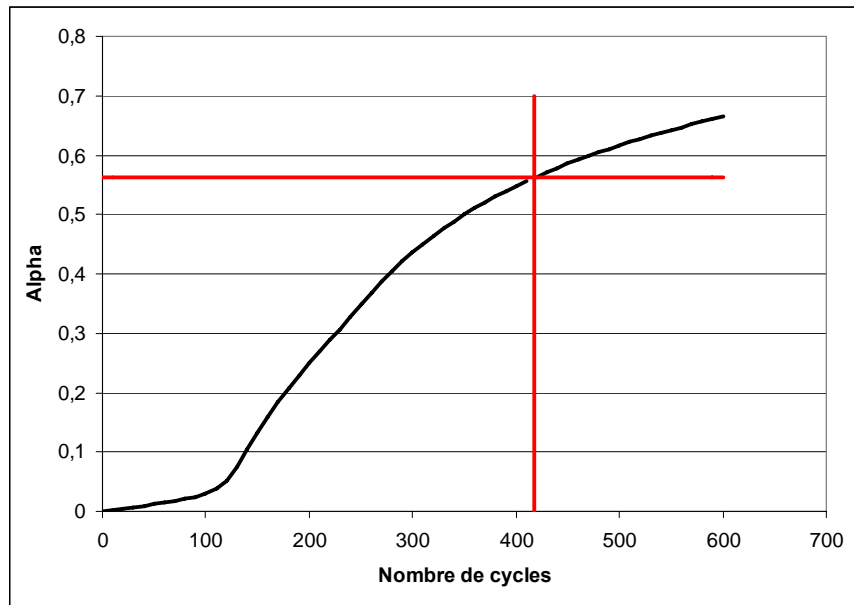


Figure 41 Détermination graphique du nombre de cycles d'hydratation du modèle VCCTL permettant d'obtenir la valeur de  $\alpha$  mesurée expérimentalement à 2 jours

Par ailleurs on regarde aussi l'évolution de  $K$  en fonction du nombre de cycles. Cette valeur reste constante et égale à 0.803. En utilisant la formule reliant le temps et les cycles on en déduit :  $\beta = 0.000222$

### 1.2.2.2 Pertinence de la simulation

#### 1.2.2.2.1 Quantité de Portlandite

Comme la quantité de Portlandite est une donnée relativement facile à suivre grâce à l'analyse ATG, nous avons choisi de comparer les quantités expérimentales et numériques de Portlandite pour valider la simulation du modèle. C'est la fraction massique de Portlandite par rapport au matériau anhydre (soit le ciment initial non hydraté) qui est suivie. Pour les données expérimentales issues de l'analyse ATG, on suppose que la quantité de matériau restant à 1000°C est équivalente à la quantité de ciment anhydre initiale.

Le Tableau 12 présente les résultats expérimentaux (obtenus par analyse ATG) et les résultats numériques obtenus avec le VCCTL pour les fractions massiques de Portlandite (par rapport au matériau anhydre) à différentes échéances. Les valeurs des écarts entre les résultats expérimentaux et numériques sont également indiquées.

Echéance (en jours)	Fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre (en %)		Ecart entre résultats expérimentaux et numériques (en %)
	CEM I (Expérimental)	CEM I (VCCTL)	CEM I
2	19.54	20.01	2.4
7	24.57	24.70	0.5
14	25.31	26.22	3.6
28	27.61	27.31	1.1
56	28.65	28.04	2.1
435	29.78	29.20	2.0

Tableau 12 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre dans la pâte de ciment CEM I pour différentes échéances

La comparaison graphique des résultats expérimentaux et numériques pour l'évolution de la fraction massique de Portlandite dans la pâte de ciment en fonction du temps est donnée sur la Figure 42.

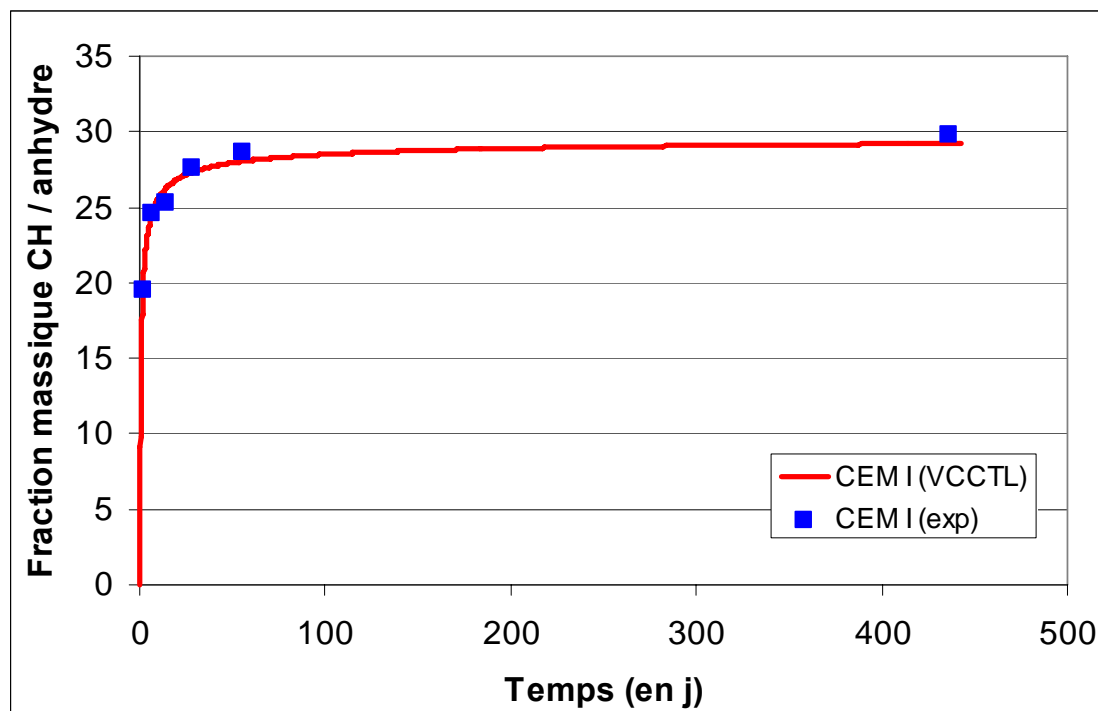


Figure 42 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre en fonction du temps dans la pâte de ciment CEM I ; Résultats numériques et expérimentaux

Une très bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques est observée (écart maximum inférieur à 4 %). Donc le modèle modifié du VCCTL développé fonctionne bien pour le CEM I.

#### 1.2.2.2.2 Résistances mécaniques à la compression (Rc) sur mortier

##### 1.2.2.2.2.1 Estimation de Rc : approche de Powers

Le VCCTL utilise la relation empirique de Powers [95] pour déterminer la résistance à la compression :

$$\sigma_c(t) = \sigma_A \cdot (X(t))^n$$

avec :

$\sigma_c(t)$  : Résistance mécanique à la compression à l'instant t

$\sigma_A$  : Préfacteur indiquant la résistance mécanique à la compression lorsque la porosité capillaire est nulle

$X(t)$  : Gel d'hydrate

$n$  : exposant généralement pris égal à 2.6

et dans le VCCTL :

$$X(t) = \frac{\text{nombre} \cdot \text{de} \cdot \text{pixels} \cdot \text{d'hydrates}}{\text{nombre} \cdot \text{de} \cdot \text{pixel} \cdot \text{d'hydrates} + \text{nombre} \cdot \text{de} \cdot \text{pixel} \cdot \text{de} \cdot \text{porosité}}$$

Sinon, on a également :

$$X(t) = \frac{0.68 \cdot \alpha(t)}{0.32 \cdot \alpha(t) + \frac{w}{c}}$$

avec :

$\alpha(t)$  : degré d'avancement massique pour un échantillon à l'instant t

$\frac{w}{c}$  : rapport eau / ciment

##### 1.2.2.2.2.2 Résultats expérimentaux

Le Tableau 13 présente les valeurs expérimentales obtenues pour les résistances mécaniques à la compression pour les différentes échéances ainsi que les écarts types associés à chaque

valeur.

	2 j		7 j		28 j		56 j		90 j	
	Rc (Mpa)	E. T.	Rc (Mpa)	E. T.	Rc (Mpa)	E. T.	Rc (Mpa)	E. T.	Rc (Mpa)	E. T.
<b>CEM I</b>	36.2	0.7	51.1	0.5	62.6	1.5	66.9	1.8	71.9	1.5

Tableau 13 Résistances mécaniques à la compression obtenues expérimentalement pour différentes échéances pour le CEM I de l'étude ; écart-types associés à chaque valeur

#### 1.2.2.2.3 Calibrage

Le VCCTL nous donne l'évolution de  $X(t)$  d'après la formule fournie précédemment. Pour ce qui est de la valeur de l'exposant  $n$ , elle est généralement prise égale à 2.6. Il faut obtenir la valeur de  $\sigma_A$ . Des données expérimentales sont utilisées pour cela. Une échéance expérimentale permettant d'obtenir  $\sigma_c(t)$  est choisie. Avec les valeurs de  $X(t)$  données par le modèle modifié du VCCTL pour cette échéance et la valeur choisie de  $n$ ,  $\sigma_A$  peut être déduit. L'échéance choisie pour la calibration est 28 jours. Les résultats des valeurs de  $\sigma_A$  obtenue pour le CEM I sont présentés dans le Tableau 14.

	28 j		
	Rc (en MPa)	E. T.	$\sigma_A$ (en MPa)
<b>CEM I</b>	62.6	1.5	143.8

Tableau 14 Valeur de  $\sigma_A$  déterminée pour le CEM I de l'étude par calibration avec la valeur expérimentale de la résistance mécanique à la compression à 28 jours

#### 1.2.2.2.4 Comparaison des résultats expérimentaux aux simulations numériques

La comparaison graphique entre les résultats expérimentaux et les résultats issus des simulations pour le calcul des résistances mécaniques est présentée sur la Figure 43. Le Tableau 15 reprend les résultats numériques et expérimentaux en y associant les valeurs des écarts entre les deux.



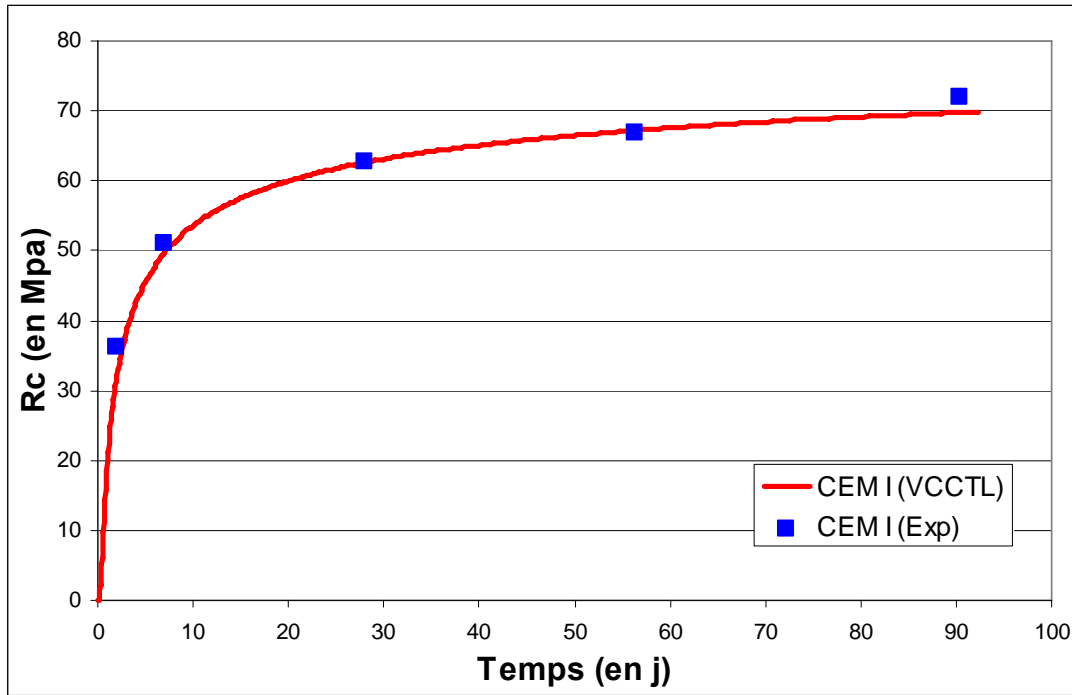


Figure 43 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers de CEM I ; Résultats numériques et expérimentaux

Echéance (en jours)	Rc (en MPa)		Ecart entre résultats expérimentaux et numériques (en %)
	CEM I (Expérimental)	CEM I (VCCTL)	CEM I
2	36.2	32.2	11.2
7	51.1	49.7	2.7
28	62.6	62.6	0
56	66.9	67.2	0.4
90	71.9	69.7	2.9

Tableau 15 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés des résistances mécaniques à la compression pour le CEM I à différentes échéances

Une bonne corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux est observée (écart entre expérimental et numérique inférieur à 3 % pour toutes les échéances sauf pour celle à 2 jours où l'écart est de 11.2 %). En conclusion, sur le point de la prévision quantitative de l'évolution de la résistance mécanique à la compression, le modèle modifiée du VCCTL développé pour notre méthodologie fonctionne bien (avec la méthode de

calibration adéquate) pour le CEM I.

#### 1.2.2.2.3 Porosité

La validité du modèle a également été mesurée pour la porosité. Les résultats fournis par le modèle du VCCTL aux échéances de 2 et 28 jours sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par porosimétrie au mercure aux mêmes échéances (Tableau 16). La cohérence des valeurs de porosité calculées par le VCCTL avec les données expérimentales est satisfaisante malgré un écart supérieur à 10 % pour l'échéance à 28 jours.

Echéance (en j)	Expérimental (Poro. Hg) (en %)	Numérique (VCCTL) (en %)	Ecart entre expérimental et numérique (en %)
2	34.6	36.5	5.5
28	22.4	25.4	13.4

*Tableau 16 Résultats expérimentaux et numériques et écarts associés pour la porosité de pâtes de ciments de CEM I âgées de 2 et 28 jours ; Mesure expérimentale par porosimétrie au mercure*

### 1.2.3 Troisième étape

Les données issues des simulations effectuées avec le modèle modifié du VCCTL et fournies en données d'entrée à HYTEC sont présentées dans le Tableau 17. Pour rappel, il s'agit d'une pâte de  $E/C = 0.5$  âgée de 28 jours en condition isotherme à 21°C et en condition saturée d'eau.

			CEM I
Phase	CH	[mol/L]	18.116
	C-S-H (II)		16.212
	C3AH6		0.551
	Ettringite		0.158
	AFm		0.041
	CaCO3		0.199
	AFm Carbo		0.154
	Inerte		4.449
Porosité			0.255
Coefficient de Diffusion		[m2/s]	3.392E-11
Coefficient de Archie			2.800

Tableau 17 Données d'entrée fournies à HYTEC pour les simulations sur le CEM I

La composition initiale du système définie à partir du VCCTL est toutefois initialement un peu modifiée par HYTEC. En effet, avant toute simulation, HYTEC procède à une phase d'équilibrage géochimique sur le système qui lui est initialement fourni par l'utilisateur. Cette opération détermine une composition à l'équilibre thermodynamique à partir des éléments présents dans le système. Comme la composition d'une pâte de ciment à 28 jours correspond à des assemblages de phases dont certains sont encore métastables, HYTEC réalise donc la mise à l'équilibre du système notamment pour les aluminates.

Pour la valeur du coefficient d'Archie choisie égale à 2.8, cette dernière provient d'une étude réalisée par van der Lee et al. [87]. Pour le coefficient de diffusion, la valeur est obtenue à partir du calcul effectué par le module adapté du VCCTL. Dans une étude sur l'effet de la température sur la porosité et la diffusion des chlorures dans les pâtes de ciment, S. Caré [88] trouve les valeurs présentées dans le Tableau 18 pour les coefficients de diffusion apparents des chlorures dans une pâte de CEM I à température ambiante. Ces valeurs sont cohérentes avec la valeur trouvée pour notre ciment ayant un rapport E/C de 0.5.

Rapport E/C	Coefficient de diffusion (en m <sup>2</sup> /s)
0.45	7.44E-12
0.6	4.20E-11

Tableau 18 Coefficients de diffusion apparents des chlorures pour des pâtes de ciment CEM I déterminés par S. Caré [88]

Une autre précision importante concerne la représentation sur le graphique des résultats. Les valeurs fournies pour l'abscisse 0 ne sont pas représentées. En effet, pour des raisons de codage des conditions aux limites dans HYTEC, la première maille située à l'abscisse 0 et en contact avec le milieu agressif n'est jamais modifiée tout au long du calcul. Ceci simule le renouvellement constant de la solution lixiviante. Toutes les valeurs fournies concernant cette maille sont donc les mêmes que celles fournies par l'utilisateur initialement. Pour ne pas perturber la lecture des graphiques, nous avons choisi de ne pas représenter la 1<sup>ère</sup> maille. D'autre part, l'intégralité du profil de l'échantillon n'est pas représentée, on se limite à une zone d'intérêt.

### 1.2.3.1 Résultats de la lixiviation en eau pure pendant 10 ans

Les profils de dégradation obtenus avec HYTEC pour 10 ans de dégradation par l'eau pure sont présentés de la Figure 44 à la Figure 47.

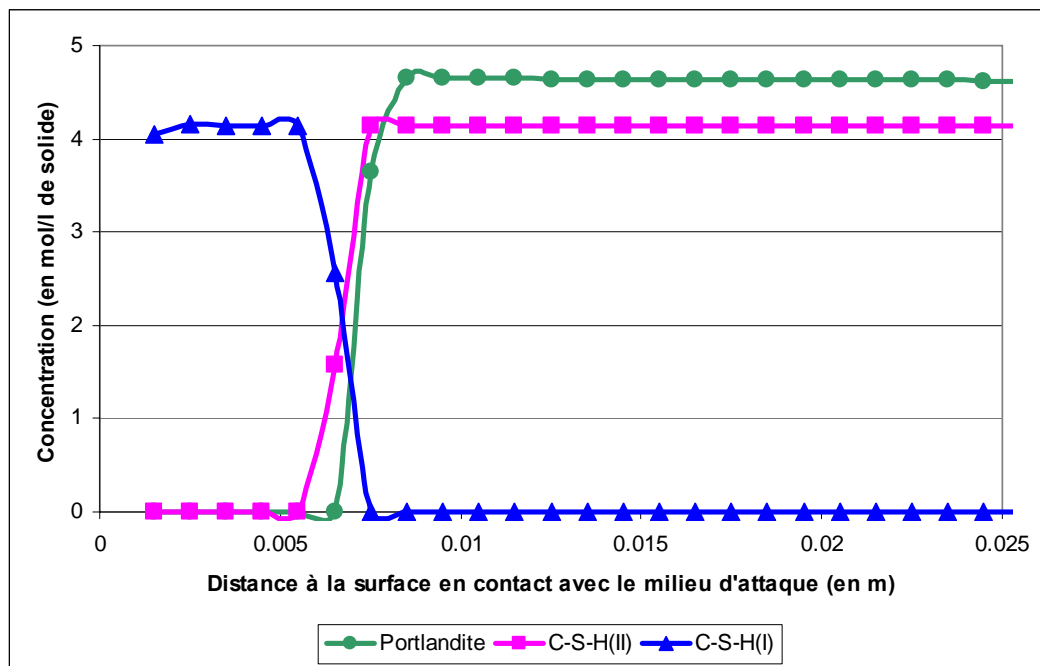


Figure 44 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H (I) ( $C/S = 1.1$ ), C-S-H (II) ( $C/S = 1.7$ ) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte de CEM I

Pour les phases majoritaires (Figure 44), la Portlandite est consommée en totalité sur le front de dégradation. De même, le C-S-H (II) ( $C/S = 1.7$ ) est transformé en totalité en C-S-H (I) ( $C/S = 1.1$ ) sur ce même front. Le C-S-H (I) formé est donc en quantité égale à celle de

C-S-H (II) qui a été transformée. Il y a donc un phénomène de décalcification important sur le front de dégradation. Le front de dégradation atteint 8 mm.

Pour les phases secondaires (Figure 45), on voit une disparition de l'hydrogrenat et du monocarboaluminate de calcium hydraté sur une même profondeur de dégradation. La disparition du monosulfoaluminate de calcium hydraté est observée sur une profondeur plus importante. Aucune nouvelle phase ne précipite.

**Remarque importante :** le pic d'hydrogrenat en limite de front est dû à un changement brusque de porosité qui modifie les concentrations en conséquences (les concentrations sont calculées par rapport à la porosité).

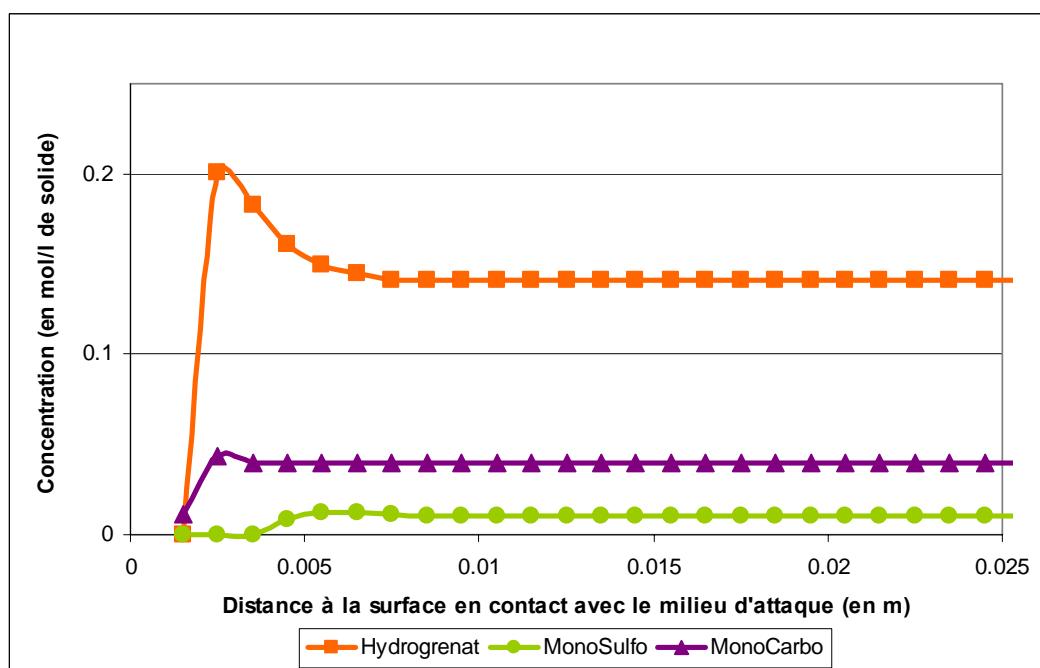


Figure 45 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate de calcium hydraté, Monosulfoaluminate de calcium hydraté) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte de CEM I

La lixiviation entraîne essentiellement une disparition de phases qui a un effet notable sur la microstructure de la pâte de ciment pour la partie dégradée. L'évolution de la porosité et du coefficient de diffusion en fonction de la distance par rapport à la surface met bien en évidence ces modifications (Figure 46 et Figure 47).

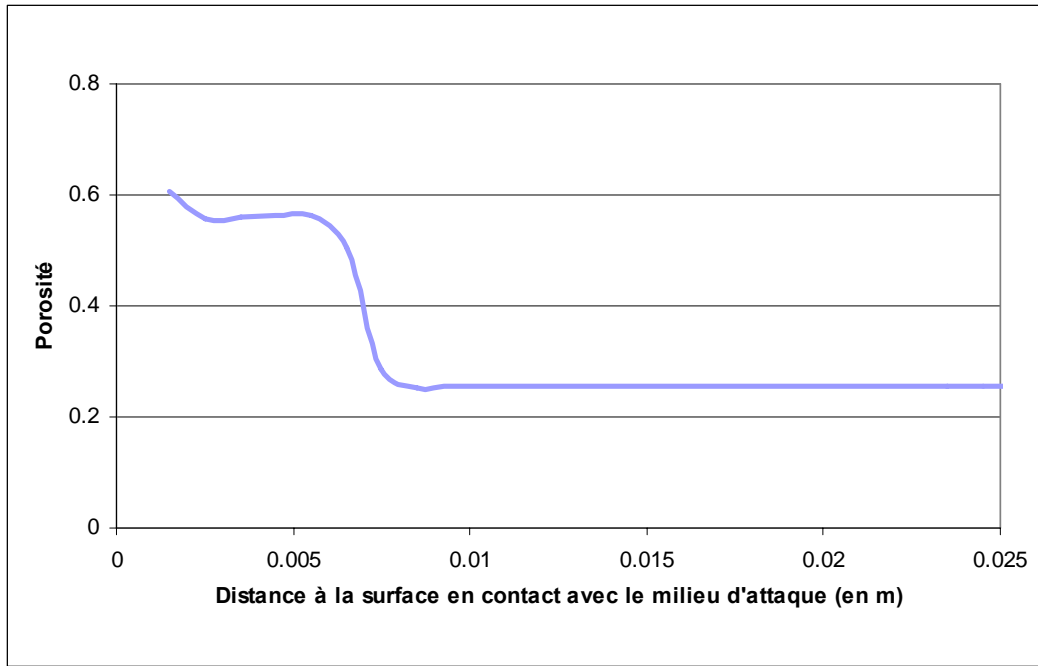


Figure 46 Profil d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I

La porosité augmente de manière très significative (on passe de 0.25 à 0.56 au maximum hors zone de variation brusque de porosité) sur toute la profondeur de dégradation. Cette profondeur correspond au front observé pour les phases majoritaires.

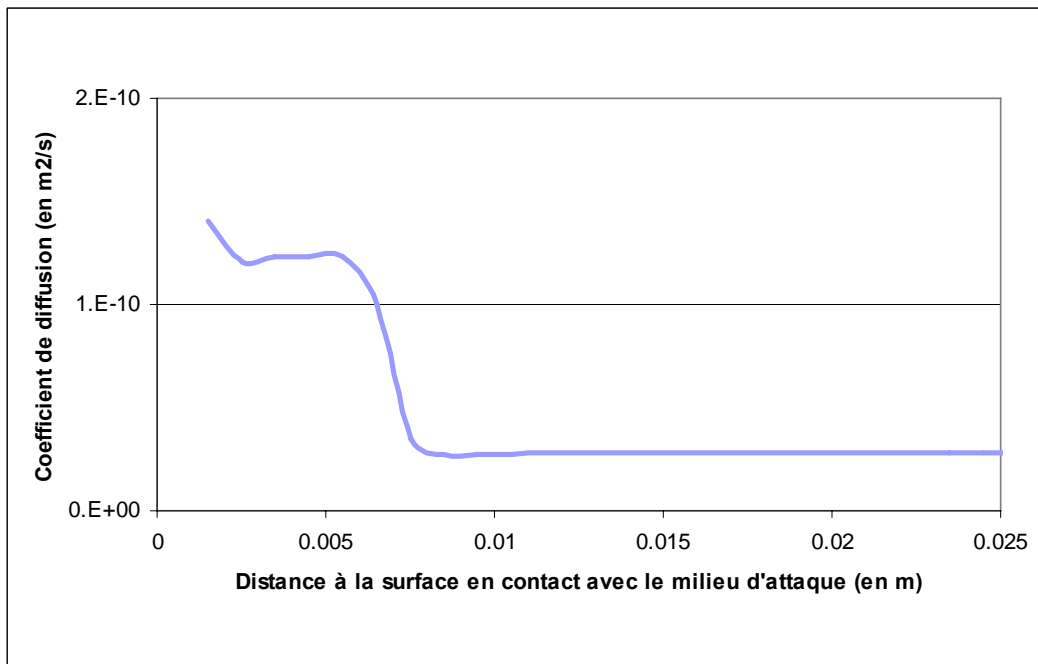


Figure 47 Profil d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I

Le coefficient de diffusion augmente lui aussi très fortement sur toute la zone dégradée. Ceci était prévisible avec l'augmentation de la porosité sur cette zone.

Pour conclure, la mise en pratique de l'étape 3 de la méthodologie pour une lixiviation par l'eau pure permet d'obtenir des résultats de simulation cohérents avec ce qui peut être observé expérimentalement. En effet, M. Codina [101] fournit une vitesse de propagation de front de dégradation pour un CEM I ( $E/C = 0.4$ ) de  $0.15 \text{ mm/jour}^{1/2}$ . Pour une durée de 10 ans ceci correspond à une épaisseur dégradée de 9 mm ce qui est cohérent avec les résultats que nous avons obtenus (8 mm). La valeur prédictive des épaisseurs dégradées et des modifications de microstructure associées est ainsi satisfaisante. Ceci permet donc d'évaluer de manière pertinente la pathologie qui sera associée à une telle attaque.

### 1.2.3.2 Résultats de l'attaque sulfatique pendant 10 ans

Les profils d'évolution obtenus avec HYTEC pour 10 ans d'attaque sulfatique sont présentés de la Figure 48 à la Figure 51.

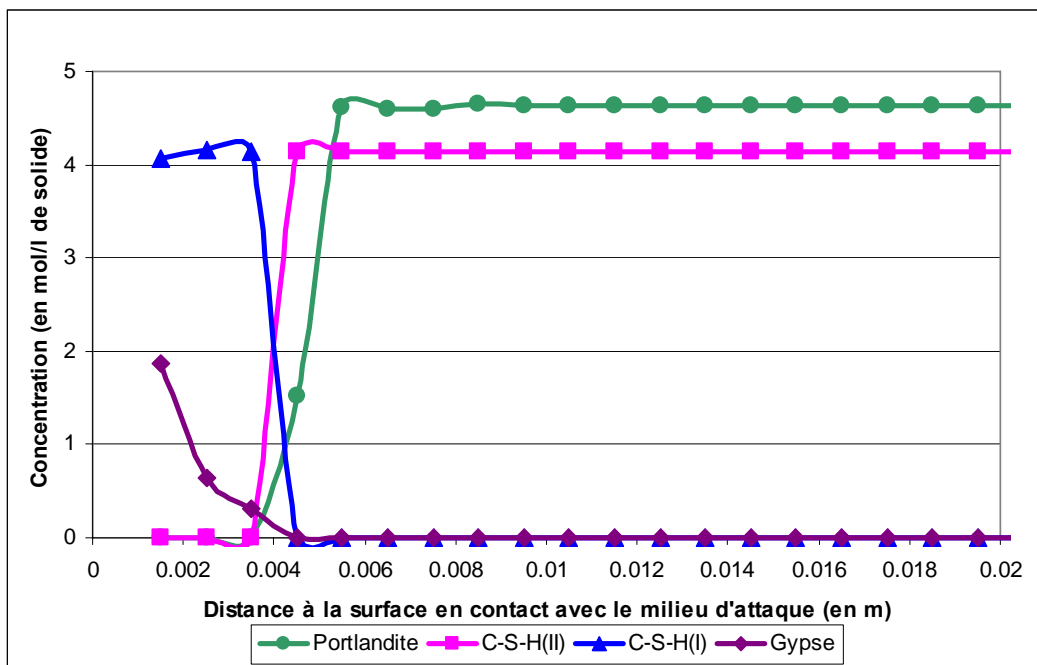


Figure 48 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H (II) ( $C/S = 1.7$ ), C-S-H (I) ( $C/S = 1.1$ ) et gypse dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I

Pour les phases majoritaires (Figure 48), on observe le même phénomène que dans le cas de la lixiviation à l'eau pure à savoir la décalcification de C-S-H avec transformation de C-S-H (II) ( $C/S = 1.7$ ) en C-S-H (I) ( $C/S = 1.1$ ) et la consommation de la Portlandite. Cependant, la formation assez importante de gypse avec un léger retrait par rapport au front de dégradation de la Portlandite peut être notée cette fois-ci. La profondeur de dégradation atteinte est moins importante que dans le cas de la lixiviation par l'eau pure : 5.5 mm au lieu de 8 mm.

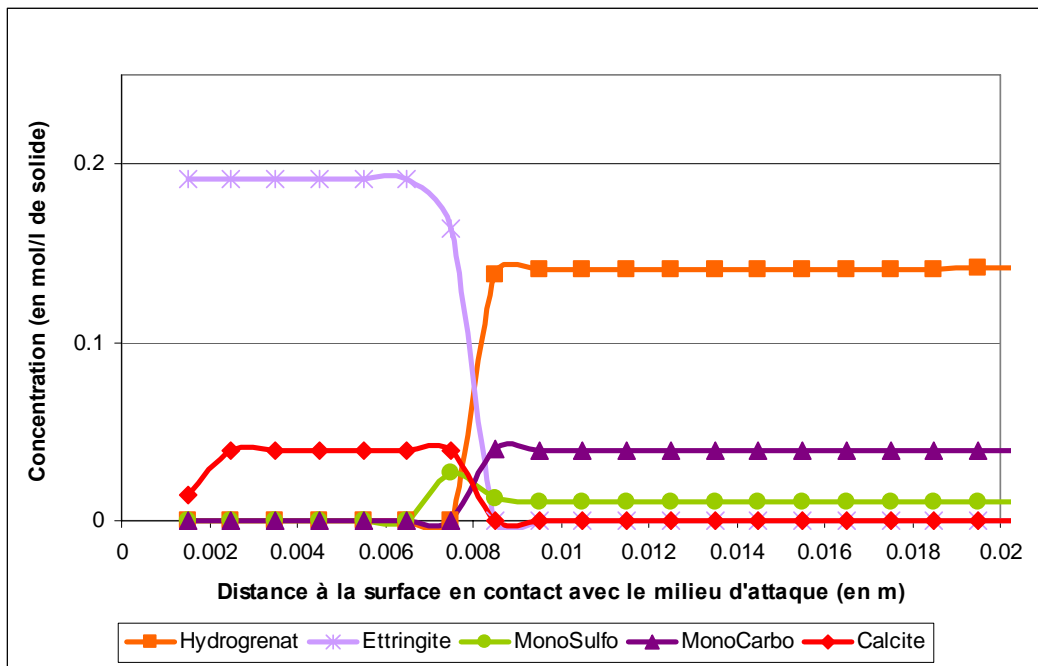


Figure 49 Profil d'évolution des phases Hydrogrenat, Ettringite, Monosulfoaluminate de calcium hydraté, Monocarboaluminate de calcium hydraté, Calcite dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I

Pour les phases secondaires (Figure 49), on observe des différences notables par rapport à la lixiviation par l'eau pure. Le front de dégradation de ces phases est plus avancé que dans la lixiviation en eau pure. Le front fait ici 8.5 mm. D'autre part, ce front est également plus avancé que le front de dégradation des phases principales. L'hydrogrenat et le monocarboaluminate de calcium hydraté sont consommés et leur disparition respective se situe sur le même front. L'ettringite et la calcite sont précipités dans la partie où l'hydrogrenat et le monocarboaluminate de calcium hydraté disparaissent. Enfin, le monosulfoaluminate de calcium hydraté disparaît sur toute la zone de formation de l'ettringite. Cependant, on voit qu'il précipite au niveau de la zone de transition entre la zone de formation de l'ettringite et le



front de disparition de l'hydrogrenat et du monocarboaluminate de calcium hydraté.

Au niveau des réactions conduisant à la formation et à la disparition des différentes phases, l'explication est la suivante :

- La Portlandite et le C-S-H (II) sont simplement lixiviés et C-S-H (II) se transforme en C-S-H (I)
- L'hydrogrenat, le monocarboaluminate et le monosulfoaluminate de calcium hydraté vont être déstabilisés à cause de la pénétration des sulfates dans la pâte et se transformer en ettringite plus stable en excès sulfatique et en calcite qui récupère le carbonate issu du monocarboaluminate de calcium hydraté. Il est important de préciser que les phases ne subissent pas de lixiviation car le front de formation de l'ettringite est plus avancé que celui de dégradation de Portlandite. C'est pour cela que l'on assiste initialement au niveau du front de pénétration des sulfates à une augmentation du monosulfoaluminate de calcium hydraté aux dépens de l'hydrogrenat avant qu'il ne soit lui-même transformé en ettringite.
- Sur toute l'épaisseur de pénétration des sulfates, ces derniers réagissent avec les aluminates. Une fois que la totalité des aluminates disponibles ont réagi, l'excès de sulfate qui continue d'être apporté par l'extérieur précipite sous forme de gypse.

Les phénomènes observés pour les différentes phases impliquées (décalcification de C-S-H, consommation de la Portlandite, précipitation d'ettringite et de gypse) sont cohérents avec ce que l'on peut retrouver généralement dans la littérature pour l'attaque sulfatique [89].

L'évolution de la porosité (Figure 50) et du coefficient de diffusion (Figure 51) est différente de celle obtenue avec une lixiviation par eau pure.

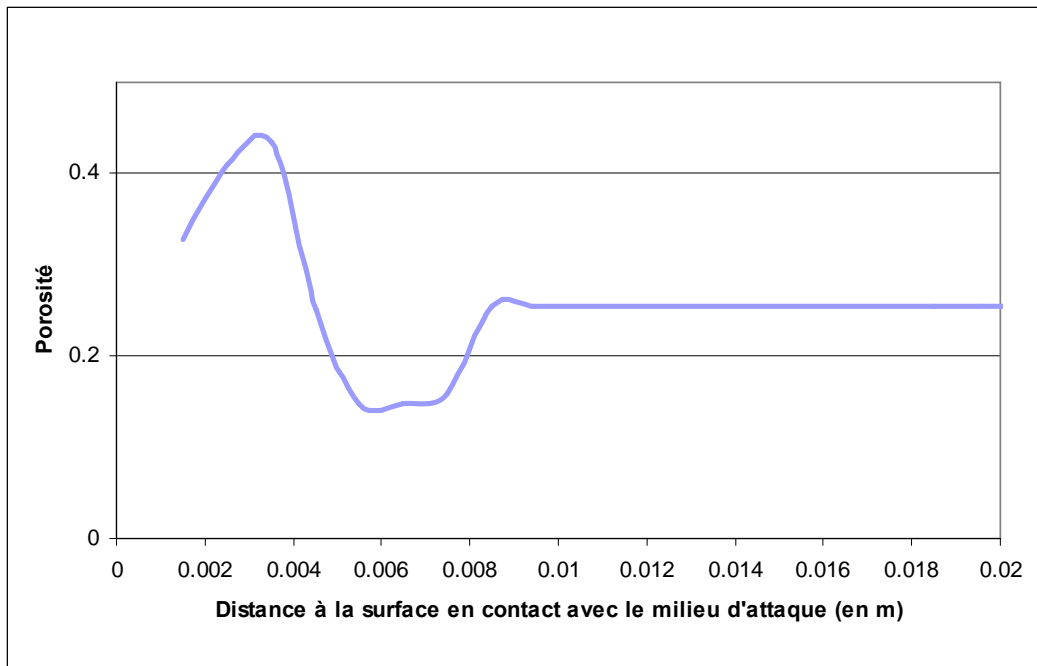


Figure 50 Profil d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I

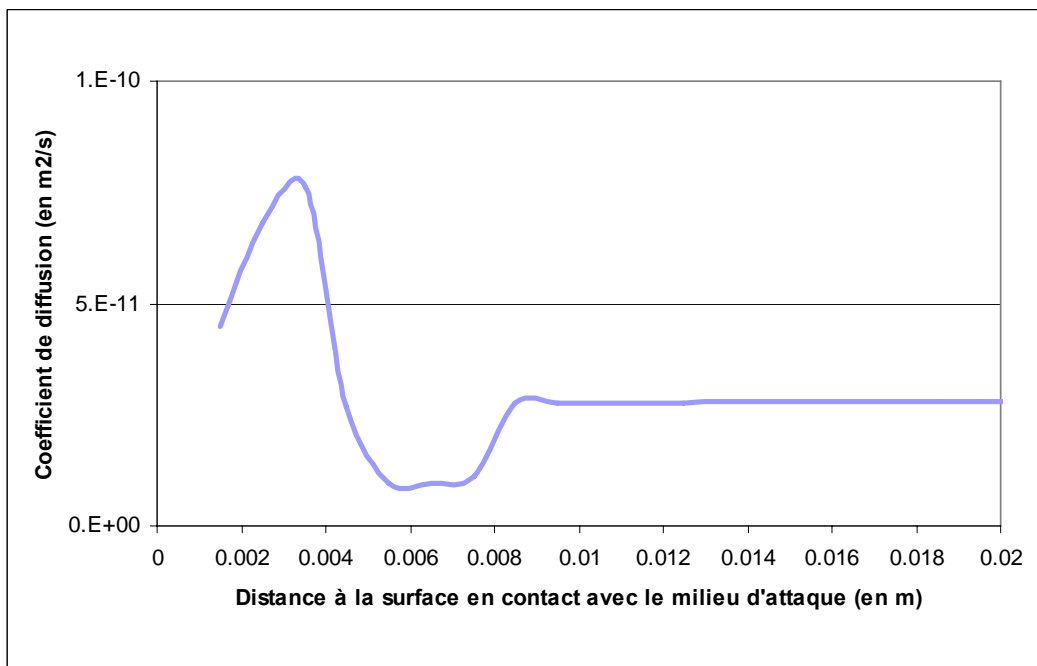


Figure 51 Profil d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un CEM I

La porosité ne fait pas qu'augmenter sur la profondeur de matériau affectée par le transport réactif. En effet, cette dernière augmente par rapport à la valeur initiale sur une profondeur de 5 mm environ et diminue par rapport à la valeur initiale entre 5 et 8.5 mm. Il

peut être remarqué que l'augmentation de porosité entre 0 et 5 mm est inférieure à celle observée dans le cas de la lixiviation en eau pure. Afin d'expliquer cette variation, il faut revenir sur les graphes d'évolution des phases. Dans la zone de dégradation comprise entre 0 et 5 mm, on a une disparition de toutes les phases initialement présentes dans le système. Dans cette même zone, un certain nombre de phases précipitent : C-S-H (I), gypse, ettringite et calcite. Le bilan volumique entre les dissolutions et les précipitations est négatif : on perd du volume sur le solide et on augmente donc la porosité sur cette zone. Dans la zone comprise entre 5 et 8.5 mm, on observe uniquement les phénomènes associés aux phases secondaires. Cette fois-ci, le bilan volumique entre les dissolutions et les précipitations est positif, notamment à cause de l'ettringite ayant un grand volume molaire (car ayant une faible densité).

La profondeur de dégradation moins importante observée dans le cas de l'attaque sulfatique est due à la précipitation d'espèces qui intervient en même temps que la dissolution et qui n'étaient pas observées en pure lixiviation. La précipitation d'ettringite et de calcite au-delà du front de dégradation (ici entre 5 et 8.5 mm) abaisse la porosité en dessous de sa valeur initiale et ralentit donc la propagation du front de dégradation de la Portlandite. D'autre part, les précipitations intervenant également dans la zone dégradée amoindrissent l'augmentation de porosité due à la dégradation (par rapport à la lixiviation en eau pure) et contribuent également à gêner la propagation du front.



## **CHAPITRE 2**

### **Application de la méthodologie sur les deux ajouts**

#### **2.1 Bibliographie sur les ajouts**

Ce paragraphe présente les résultats de la recherche bibliographique sur les deux ajouts retenus pour le travail de thèse, notamment vis-à-vis de la réactivité des ajouts.

La classification de ces ciments en fonction de leur composition est décrite dans la norme NF-EN-197-1 [1]. Les autres normes de la série NF-EN-197 décrivent les exigences et le cadre d'emploi des différents ajouts qui peuvent être utilisés en substitution dans le ciment. Les ajouts peuvent présenter trois types de comportement :

- Inerte
- Hydraulique latent
- Pouzzolanique

##### Inerte

Un comportement inerte signifie qu'il n'y a pas de réaction chimique au sein du ciment lors de l'hydratation. Toutefois une phase inerte peut servir de support de croissance ou de nucléation aux phases hydratées formées durant l'hydratation et donc avoir un effet notable.

##### Hydraulique latent

Un constituant présente des propriétés de liant hydraulique latentes s'il est capable de s'hydrater et de faire prise de manière irréversible lorsqu'on le met en présence d'eau sous certaines conditions. Un ajout présentant des propriétés hydrauliques latentes va donc pouvoir former des hydrates comme cela se passe avec le clinker si des conditions favorables sont réunies. C'est le cas par exemple du laitier de haut fourneau qui doit au moins être activé comme par une solution alcaline pour s'hydrater.

### Pouzzolanique

Un constituant présentant des propriétés pouzzolaniques contient des phases silicates et aluminates capables de former des hydrates du système ternaire  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  en présence de chaux et d'eau [46]. Utilisé en substitution du clinker dans le ciment, un ajout pouzzolanique va réagir en consommant la portlandite formée par l'hydratation du clinker et former un C-S-H. Le C-S-H formé présente en général un rapport C/S inférieur à celui du C-S-H formé par l'hydratation du clinker seul. Les cendres volantes sont un exemple d'ajout présentant des propriétés pouzzolaniques. Pour la formation des C-S-H « pouzzolaniques » dans un mélange clinker-ajout pouzzolanique, la réaction peut se décomposer comme suit [56] :

- Dissolution du  $\text{SiO}_2$  :  

$$(\text{SiO}_2)_{\text{solide}} + 2 \cdot \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$$
- Précipitation des C-S-H :  

$$x \cdot \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2(x-1) \cdot \text{OH}^- \Leftrightarrow (\text{CaO})_x (\text{SiO}_2) ( \text{H}_2\text{O} )_y$$

**Remarque:** la présence de grande quantité d'aluminium dans l'ajout permet de former d'autres phases telles que  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  ou les hydrogénéats dont il y a plusieurs types de réaction pouzzolanique.

#### **2.1.1 Laitiers H.F.**

Le laitier de haut fourneau est un sous-produit de l'industrie de fabrication de la fonte. Il est composé d'oxydes. Les oxydes principaux entrant dans sa composition sont les mêmes que ceux qui entrent dans la composition du clinker de ciment Portland. Toutefois, les quantités présentes sont différentes de celles du clinker. Comme c'est un sous produit industriel, sa composition peut-être très variable en fonction de la composition de base du minerai utilisé. A titre d'exemple, la composition moyenne massique des laitiers français est donnée [40] :

- $\text{CaO}$  : 38 à 46 %
- $\text{SiO}_2$  : 31 à 36 %
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 9 à 18 %
- $\text{MgO}$  : 4 à 10 %

Le laitier présente généralement une partie cristallisée et une partie vitreuse en fonction de son mode de refroidissement. La partie vitreuse étant plus réactive, elle est favorisée par une trempe rapide du laitier. La plus grande réactivité du verre s'explique par l'instabilité de la phase vitreuse vis à vis de la phase cristallisée. En effet, dans l'état vitreux, la matière dispose d'un surcroît d'énergie qui n'a pas pu se dissiper en cristallisant.

Comme le clinker du ciment Portland, le laitier granulé de haut fourneau peut s'hydrater dans l'eau et avoir un comportement de liant hydraulique. Cependant, seule la partie vitreuse du matériau s'hydrate et d'autre part, pour pouvoir avoir avec une cinétique adéquate, le laitier nécessite d'être activé. Les activateurs les plus utilisés sont les hydroxydes alcalins mais on trouve aussi les sulfates, les hydroxydes de calcium et le clinker du ciment Portland.

L'hydratation d'un laitier (activé) ainsi que la plupart des produits formés lors de cette hydratation diffèrent de ceux du clinker du ciment Portland. L'hydratation va être gouvernée par la réactivité de la phase vitreuse. Certains facteurs peuvent être cités [41] :

- la nature et la composition du verre,
- le pH et la nature des sels dissous dans la solution corrosive,
- le renouvellement de la solution,
- la température,
- l'état de contrainte du matériau.

L'influence de la nature et de la composition du verre sur sa réactivité trouve sa source dans la structure du réseau amorphe [42]. Zachariasen a défini différentes catégories en fonction de leur influence sur la stabilité du réseau amorphe. Ainsi, des oxydes appelés formateurs de réseau vont stabiliser la structure comme  $\text{SiO}_2$  pour le laitier. Viennent ensuite les modificateurs de réseau qui déstabilisent la structure comme  $\text{CaO}$  pour les laitiers. Donc, suivant leur composition, les laitiers seront plus ou moins réactifs.

La nécessité d'activation du laitier pour pouvoir l'hydrater vient du fait que dans l'eau seule, une couche d'hydrate protectrice se forme autour des grains de laitier et empêche le bon déroulement de leur dissolution. Kondo [43] a montré qu'un film faiblement perméable se formait autour des grains de laitier. Ce film fait environ  $2\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur et est de composition proche de  $\text{ASH}_6$ . Sylvain Murgier présente une explication du mécanisme responsable de la dissolution d'un verre de laitier en présence d'un activateur alcalin  $\text{NaOH}$

[44]. La dissolution semble commencer par une attaque hydroxylique des sites aluminium acides. Cette attaque solubilise également une partie du calcium. Ce passage en solution de l'aluminium crée des sites hydrophiles qui permettent la dissolution de la silice par simple hydrolyse. C'est cette succession de réactions qui consomme petit à petit le laitier. Les produits issus de l'hydratation des laitiers de haut fourneau vont dépendre des conditions d'hydratation. Pour les laitiers, c'est le type d'activateur employé qui va être particulièrement influent. Dans le cas d'une activation par le ciment Portland, les hydrates principaux observés sont [96, 97] : un C-S-H de rapport C/S inférieur à 1.7 (C-S-H du ciment Portland), l'hydrotalcite, l'hydrogrenat, l'AFm et l'ettringite. Ces hydrates sont souvent intimement liés et il est difficile de les différencier au niveau de la surface du laitier qui a réagi.

### **2.1.2 Cendres volantes de lit fluidisé circulant (CVLFC)**

Les cendres volantes sont des matériaux couramment employés dans la fabrication des ciments au même titre que les laitiers de haut fourneau. Ce sont des résidus de la combustion du charbon dans les centrales thermiques. Il existe plusieurs types de cendres en fonction de la nature du combustible et du procédé de combustion. Etant un ajout employé et réglementé, les cendres volantes ont été très largement étudiées.

Les cendres volantes de lit fluidisé circulant (CVLFC) constituent un type de cendre particulier. Leur particularité vient du type de centrale thermique dans lesquelles elles sont produites. Ces centrales utilisent un processus différent des centrales thermiques « classiques » qui produisent les cendres volantes « classiques » employés dans la fabrication des ciments. Ces centrales utilisent un procédé de lit fluidisé circulant (qui donne leur nom aux cendres). L'originalité du procédé repose sur le fait que les cendres produites sont réinjectées dans le foyer mélangées avec de la chaux pulvérisée. Ce procédé a été mis en place dans une optique de réduction de l'impact environnemental de l'activité des centrales thermiques par réduction des émissions de soufre. L'injection de chaux en addition des cendres dans le foyer va avoir pour effet de piéger le soufre dans les cendres en combinant ce dernier au calcium dans une phase anhydrite [57]. Une autre caractéristique importante de ces centrales utilisant les lits fluidisés circulants est la température du foyer de combustion. Cette dernière est relativement basse : 800-950°C. Ceci par contraste avec les centrales traditionnelles dans lesquelles la température de foyer se situe entre 1200 et 1400°C [58]. Cette donnée est importante car elle est responsable des différences de minéralogie et de



morphologie des CVLFC par rapport aux cendres volantes « classiques ». Comme dans le cas des cendres volantes de centrales thermiques « classiques », les caractéristiques et les propriétés des CVLFC dépendent de la nature du combustible utilisé ainsi que du procédé lui-même. Ces relations ont été étudiées par D. Ferrand [59] et P. A. Andreani [60] dans leurs travaux de thèse.

La production et l'exploitation de ces cendres étant relativement récentes, leur emploi dans la fabrication des ciments n'a pas encore été largement étudié. D'autre part, leur forte teneur en soufre les place pour l'instant en dehors des cadres normalisés d'utilisation dans les ciments. Les études existantes visent surtout à leur emploi en techniques routières. Elles constituent donc un choix adapté d'ajout innovant dans le cadre de ce travail. La CVLFC utilisée dans le travail de thèse est commercialisée par la société Surschiste et est produite par la centrale thermique de Carling. Elle est issue de la combustion de houille et peut être qualifiée de silico-alumineuse car elle présente de forts pourcentages de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans sa composition en oxydes. Les diverses données communiquées par Surschiste sont présentées dans le Tableau 19.

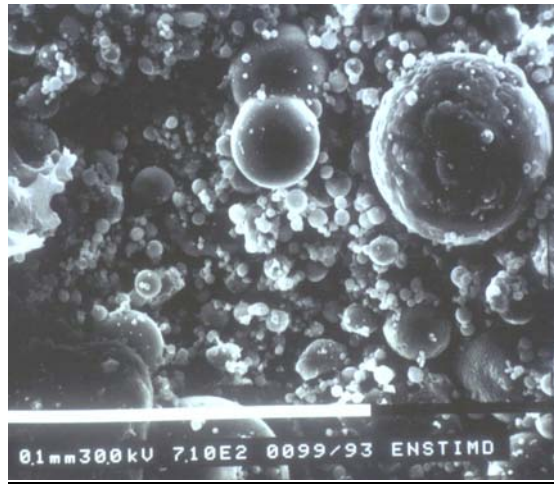
PHYSIQUES	Perte au feu # Carbone résiduel (%)		6
	Masse volumique (t/m <sup>3</sup> )		2,6
	Granulométrie	passants à 45 µ (%)	89
		passants à 80 µ (%)	98
		passants à 200 µ (%)	99,9
		passants à 315 µ (%)	100
	Morphologie	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	10
		Surface S.S. Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	10000
CHIMIQUES	SiO <sub>2</sub> (%)		48
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		7
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		22
	MgO (%)		3,3
	MnO <sub>2</sub> (%)		0,6
	CaO total (%)		8,5
	CaO libre (%)		0,9
	Na <sub>2</sub> O (%)		0,46
	K <sub>2</sub> O (%)		4,4
	SO <sub>3</sub> (%)		4
	TiO <sub>2</sub> (%)		0,8
	Chlore (%)		0,1
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)		0,19
	Total Alcalins disponibles (%)		0,38

Tableau 19 Données caractéristiques des CVLFC communiquées par Surschiste

Pour la minéralogie, les informations communiquées sont les suivantes :

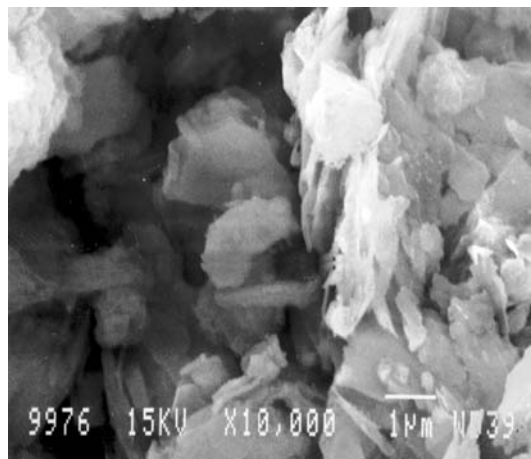
- Les phases majeures sont le quartz, l'illite-mica, l'anhydrite et phase amorphe.
- Les phases mineures sont l'hématite, la magnétite, la périclase et la chaux vive.

La morphologie des CVLFC diffère significativement des cendres « classiques ». Ces dernières présentent en général des formes sphériques. Ceci s'explique par la température de combustion plus élevée. La Figure 52 présente une image MEB de cendres classiques.



*Figure 52 Image MEB de cendres volantes de centrale thermique (Source Surschiste)*

Les CVLFC présentent des morphologies de plaquettes et de fragments alvéolaires. La Figure 53 présente une image MEB de CVLFC obtenue pour un très fort grossissement.



*Figure 53 Image MEB de CVLFC (Source Surschiste)*

La réactivité et l'hydratation de la CVLFC de Carling ont été étudiées par A. Tassard [46] et C. Delsol [47] dans leurs travaux de thèse. Les études réalisées portaient sur l'étude de l'hydratation de mélanges de la CVLFC avec de la chaux dans un rapport 4:1. Delsol a également étudié l'hydratation de la CVLFC seule mais ceci ne présente pas un intérêt direct dans le cadre de notre étude pour son emploi dans le ciment. L'hydratation de la CVLFC et son activité pouzzolanique sont essentiellement dues à la dissolution des sels solubles et à la phase amorphe ainsi qu'à la dissolution des phases silico-alumineuses. Les phases cristallisées que sont le quartz, l'hématite, la magnétite, les feldspaths et la périclase ne subissent pas de modification pendant 60 jours (durée des expériences). A partir de ces observations, pour la

modélisation de l'hydratation de la CVLFC à l'aide du modèle modifié du VCCTL, ces différentes phases seront considérées comme inertes. Pour ce qui est des hydrates formés, la description la plus complète est fournie par Tassard qui décrit les phénomènes majeurs intervenant dans le mélange pour différentes échéances.

- Entre 0 et 7 jours, le mélange évolue dans un système quaternaire  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Les deux phénomènes majeurs observés sont l'hydratation de la chaux libre et la formation d'ettringite et de C-S-H de type II (C-S-H obtenu lors de l'hydratation du ciment Portland).
- Entre 7 et 90 jours, l'anhydrite est entièrement consommée. L'ettringite formée reste stable et n'évolue plus par la suite car elle se trouve stabilisée par la présence de monocarboaluminates de calcium hydratés. Le mélange évolue alors dans un nouveau système ternaire  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Durant cette période, la formation de C-S-H de type II se poursuit. On assiste également à la formation d'aluminates de calcium hydratés. Les aluminates de calcium peuvent ensuite se carbonater en monocarboaluminate de calcium hydraté.
- Après 90 jours, la chaux est entièrement consommée. L'auteur s'attend alors à une conversion des phases alumineuses hexagonales et des C-S-H de type II en Stratlingite et en C-S-H de type I (C-S-H pouzzolaniques). Néanmoins, ceci n'a pas été observé expérimentalement, des échéances plus longues n'ayant pas été atteintes.

A partir de ces données tirées de la littérature, la prise en compte des CVLFC dans le modèle modifié du VCCTL peut être faite en réalisant certaines approximations :

- Le modèle ne prévoit pas d'évolution dans la composition de la phase hydrate indifférenciée. On choisit donc une composition unique pour cette phase qui est une moyenne pondérée des différentes phases évoquées dans ce qui précède.
- Les phases oxydes telles que la périclase, la magnétite, l'hématite et le quartz sont supposées inertes [47] et entrent (en tant qu'inerte) dans la composition de la phase hydrate indifférenciée.

Nous sommes d'autre part conscients de l'approximation supplémentaire que constitue l'utilisation de ces données issues de la littérature dans la mesure où ces dernières sont issues de travaux portant sur des milieux plus simples que celui de la pâte de ciment.

## 2.2 Caractérisation des ajouts

### 2.2.1 Composition chimique

Les compositions chimiques des ajouts et du CEM I obtenues par analyse en Fluorescence X sont données dans le Tableau 20.

Elément	Concentrations massiques (en %)		
	CEM I	Laitier H.F.	CVLFC
O	39.9	43.5	45.2
Na	0.1	0.2	
Mg	0.7	4.2	1.37
Al	2.2	5.6	14.3
Si	8.3	15.6	21.1
P	0.1		0.288
S	2	0.8	2.24
K	0.8	0.3	3.45
Ca	43.6	28.3	6.76
Ti	0.1	0.2	0.615
Mn		0.2	0.1
Fe	2	1	4.26
Ba		0.1	0.25
Total	99.8	100	99.933
Bouclage sans correction (en %)	97.88	91.92	90

*Tableau 20 Compositions chimiques des ajouts et du CEM I obtenues par analyse en Fluorescence X. Les fractions massiques pour chaque élément sont issues d'un calcul post-analytique destiné à réaliser un bouclage à 100%. Les éléments présents sous forme de traces pour les trois produits ne sont pas présentés.*

Les compositions en oxydes déterminées pour les trois produits sont également fournies dans le Tableau 21.

Oxyde	Concentration massique		
	CEM I	Laitier H.F.	CVLFC
SiO <sub>2</sub> (%)	20.76	33.58	45.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4.54	12.12	23.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2.70	0.36	6.13
CaO (%)	65.38	42.66	8.24
Na <sub>2</sub> O (%)	0.07	0.23	0.32
K <sub>2</sub> O (%)	0.88	0.39	3.96
MgO (%)	1.38	8.11	2.56
S SO <sub>3</sub> total (%)	3.30	1.43	4.28
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.02	0.27	0.15
TiO <sub>2</sub> (%)	0.28	0.51	0.92
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0.21	0.01	0.32
Cl (%)		0.03	0.04
SrO (%)	0.02	0.05	0.02
Perte au feu (1000 °C) (%)	0.83	0.00	5.06
Total (%)	100.37	99.72	100.48
Na <sub>2</sub> O eq total (%)			2.96
SO <sub>3</sub> réel (%)			3.82
CO <sub>2</sub> (%)			0.69
CaO Libre (%)	0.31		0.74
CaO réactive (%)			4.24
RI(HCL/KOH) (%)			25.21
SiO <sub>2</sub> RINS (%)			71.27
Silice réactive (%)			21.37
K <sub>2</sub> O soluble (%)	0.79		
Na <sub>2</sub> O soluble (%)	0.05		

Tableau 21 Compositions en oxydes des ajouts et du CEM I. Les oxydes présents sous forme de traces pour les trois produits ne sont pas présentés.

### 2.2.2 Minéralogie

#### 2.2.2.1 Minéralogie pour le laitier H.F.

Les analyses minéralogiques sont effectuées par DRX quantitative par la méthode de Rietveld (Tableau 22).

Phase	Formule	Composition massique (en %)
Amorphe		94.3
Akermanite-Géhlénite	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	0.6
Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	5.1
Quartz	$\text{SiO}_2$	0.5

Tableau 22 Composition minéralogique du laitier H.F.

#### 2.2.2.2 Minéralogie pour la CVLFC

Résultats de l'analyse minéralogique par DRX quantitative avec utilisation de la méthode de Rietveld (Tableau 23).

Phase	Formule	Composition massique (en %)
Quartz	$\text{SiO}_2$	20
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	23
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	17
Microcline	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	12
Mullite	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	10
Anhydrite	$\text{CaSO}_4$	8
Chaux	$\text{CaO}$	3
Amorphe		7

Tableau 23 Composition minéralogique de la CVLFC

Ces résultats sont comparés à ceux trouvés dans la littérature pour le même type de cendres (Tableau 24).

Bibliographie			
Fourcy	Tassart	Delsol	Blondin
Majeurs : ▪ Quartz ▪ Illite ou Muscovite ▪ Anhydrite ▪ Verre : – alumino-silicates – ferrique Mineurs : ▪ Hématite ▪ Magnétite ▪ Périclase ▪ Calcite ▪ Chaux vive	Majeurs : ▪ Quartz ▪ Anhydrite ▪ Calcite ▪ Chaux vive ▪ Verre : – calcique – ferrique Mineurs : ▪ Magnétite ▪ Hématite ▪ Feldspaths ▪ Illite	▪ Quartz ▪ Muscovite ▪ Anhydrite ▪ Feldspaths ▪ Magnétite ▪ Hématite ▪ Chaux vive ▪ Calcite ▪ Périclase ▪ Verre : – calcique – ferrique	Majeurs : ▪ Quartz ▪ Anhydrite ▪ Illite ▪ Magnétite ▪ Hématite ▪ Gehlénite ▪ Verre Mineurs : ▪ Ferrite de calcium ▪ feldspaths ▪ Calcite ▪ Chaux vive

Tableau 24 Comparaison des résultats des analyses DRX de la CVLFC de l'étude avec ceux issus de la littérature

Il existe une bonne corrélation dans la composition observée avec les résultats fournis par Fourcy [45], Tassart [46], Delsol [47], Blondin [48].

### 2.2.3 Répartition granulaire

Les mesures granulométriques ont été effectuées sur un granulomètre laser Coulter LS 230 en utilisant le module petit volume. Les analyses pour les trois produits ont été faites en utilisant l'éthanol comme fluide porteur (Figure 54).



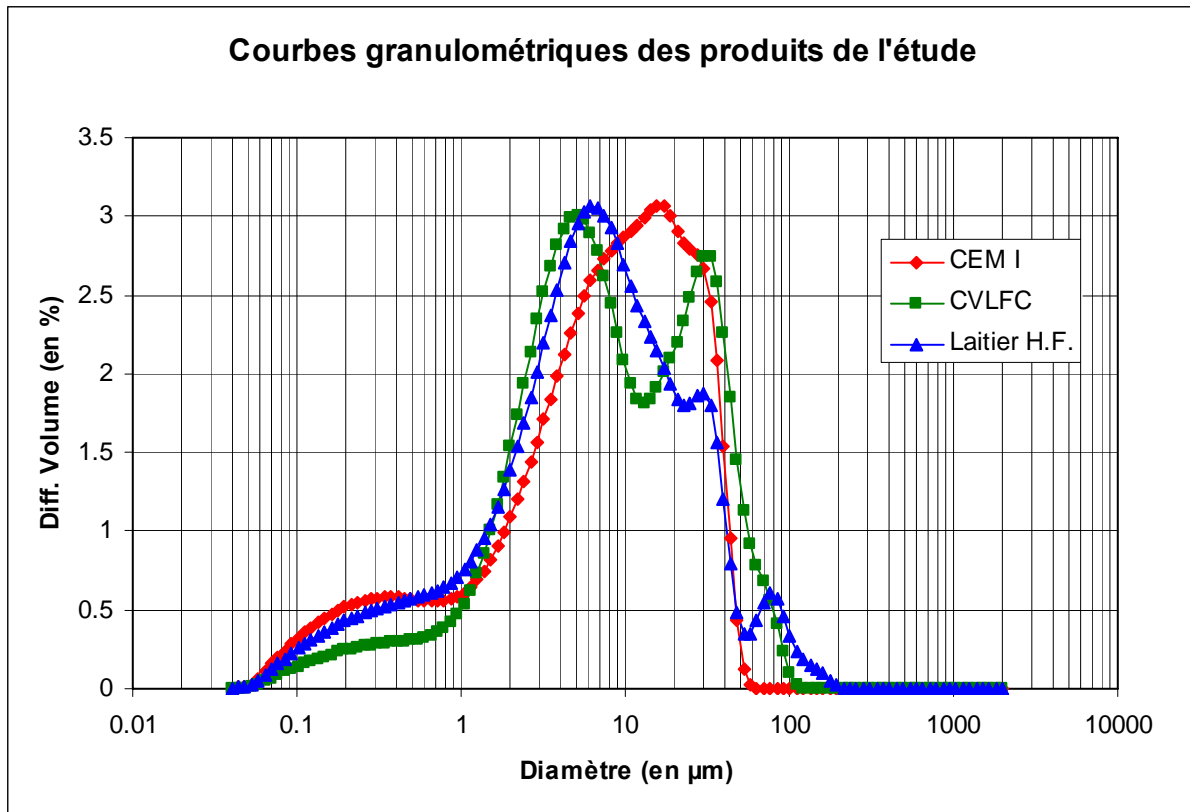


Figure 54 Distribution granulaire des trois produits (CEM I, laitier H.F., CVLFC)

Les répartitions de tailles de particules s'étalent globalement sur la même distribution. Néanmoins des différences sont observées dans la répartition des zones de diamètres majoritaires pour les trois produits :

- Le CEM I présente sa fraction majoritaire entre 1 et 50  $\mu\text{m}$  avec un maximum aux alentours de 15  $\mu\text{m}$ .
- Le laitier H.F. présente sa fraction majoritaire entre 1 et 90  $\mu\text{m}$  avec un maximum aux alentours de 6  $\mu\text{m}$ .
- La CVLFC présente la même fraction majoritaire que le laitier entre 1 et 90  $\mu\text{m}$ . Pour le maximum, deux pics à peu près similaires en intensité sont observés. Le premier, qui est le plus important, se trouve vers 5  $\mu\text{m}$  et le second, se situe vers 30  $\mu\text{m}$ .

Les ajouts présentent une granulométrie globalement plus faible que celle du CEM I. Toutefois ce dernier présente une dispersion granulaire moindre avec une plus grande homogénéité. Il convient de remarquer que le CEM I et la CVLFC ont été utilisés tels quels. De façon opposée, le laitier H.F. a dû être broyé au laboratoire afin d'obtenir une granulométrie satisfaisante pour l'inclure dans un mélange avec le CEM I. Le matériau brut se

présentait en effet sous forme de granulés ayant un diamètre moyen de quelques millimètres. Afin de choisir une granulométrie cohérente il a été décidé d'essayer de reproduire la granulométrie présentée par ce dernier dans les mélanges industriels de CEM II dans lequel il est présent. Les ciments CEM II du même cimentier utilisant ce laitier étant produits par co-broyage avec le clinker, nous avons procédé par dissolution sélective sur du CEM II afin d'isoler le laitier et de déduire sa granulométrie. La solution d'attaque utilisée est un mélange contenant de l'EDTA, de la triéthanolamine et du NaOH. Ce mélange est celui qui fournit les résultats les plus satisfaisants dans une étude comparative de différentes méthodes de dissolution sélective menée par Luke et Glasser [94].

#### **2.2.4 Morphologie des grains des ajouts**

Le laitier H.F. se présente pour sa part sous forme de grains irréguliers très anguleux. Ces grains sont très homogènes et reflètent pour la plupart la composition moyenne du laitier. Il est impossible de distinguer des phases distinctes à l'intérieur des grains. Ceci est dû à la présence quasi majoritaire de la phase amorphe dans le laitier.

La CVLFC est en revanche un constituant beaucoup moins étudié et des observations MEB ont été effectuées (Figure 55). La morphologie de la CVLFC diffère des cendres volantes « classiques » généralement sphériques (évoqué dans ce qui précède). Les CVLFC montrent des morphologies très irrégulières avec plusieurs « types » de grains. Certains présentent des structures homogènes alors que d'autres présentent des aspects plus poreux. L'analyse chimique par EDS nous a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs types de grains (Figure 56-Figure 60).

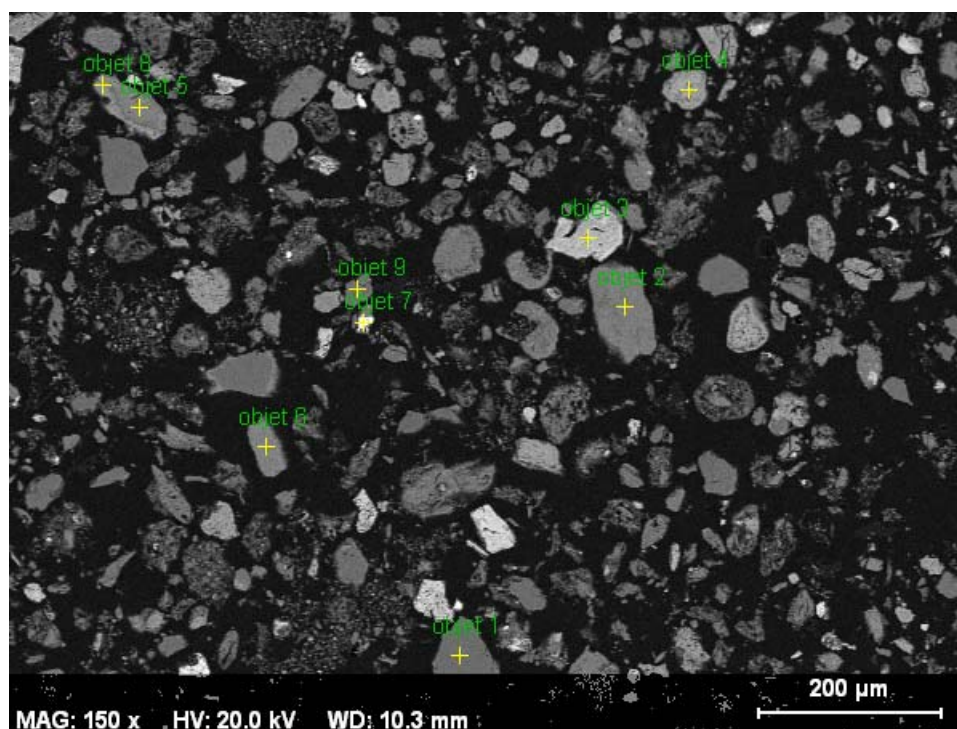


Figure 55 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine

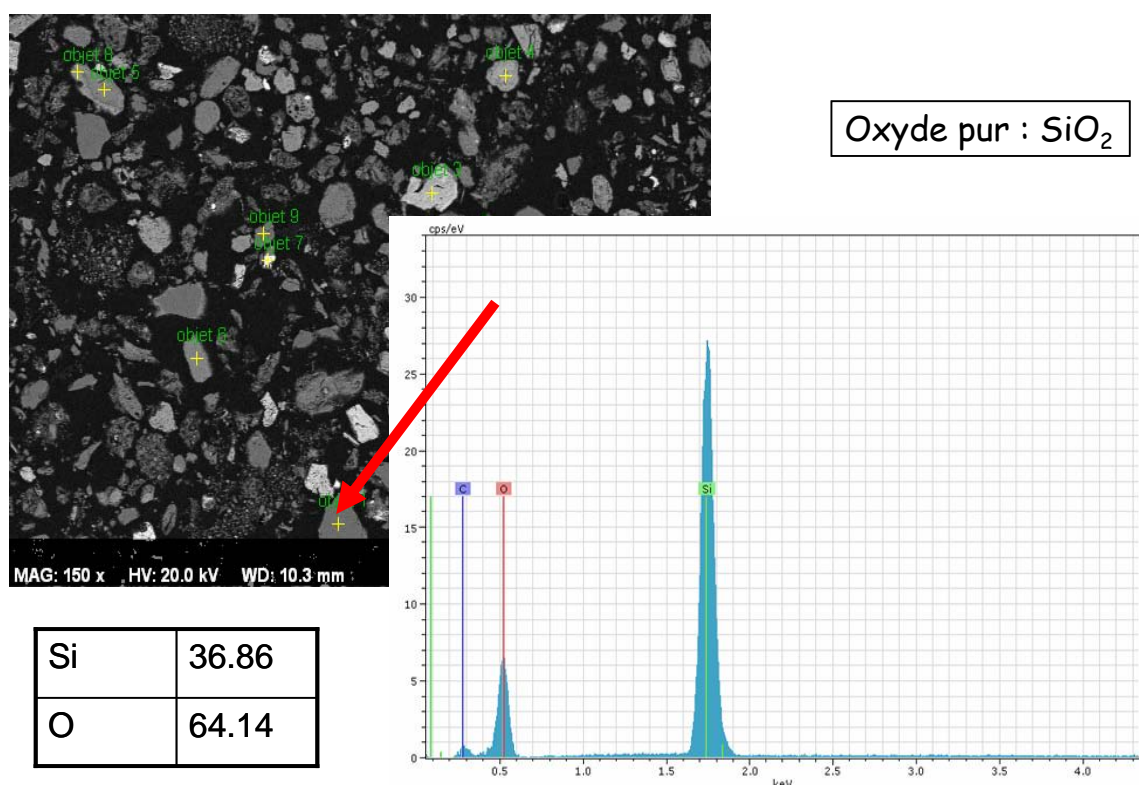


Figure 56 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine ; grain d'oxyde pur  $\text{SiO}_2$

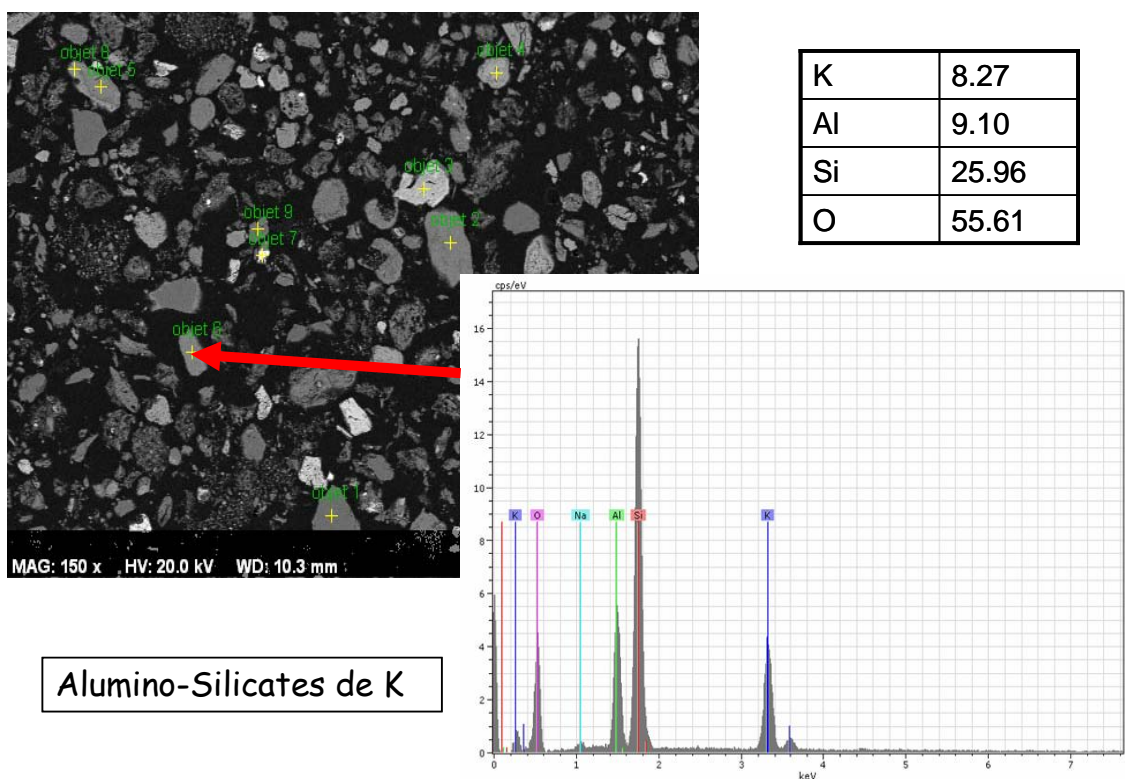


Figure 57 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine ; grain d'alumino-silicate de potassium

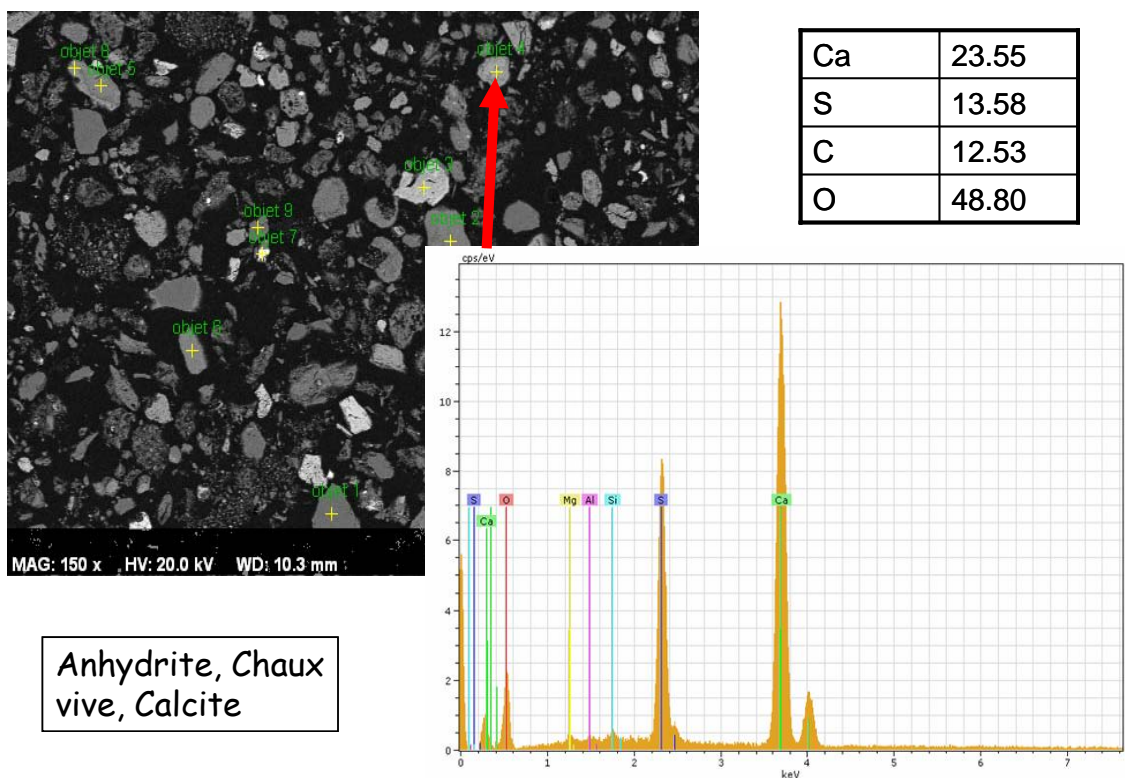


Figure 58 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine ; grain d'anhydrite



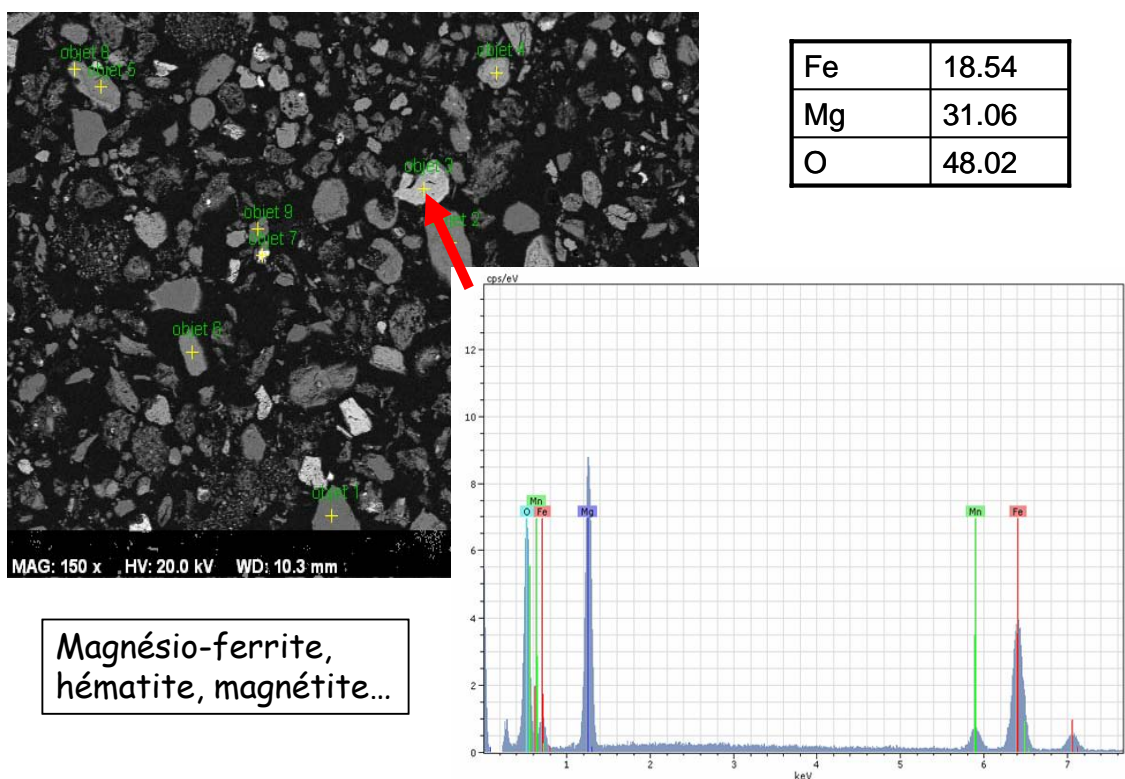


Figure 59 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine ; grain de magnésio-ferrite

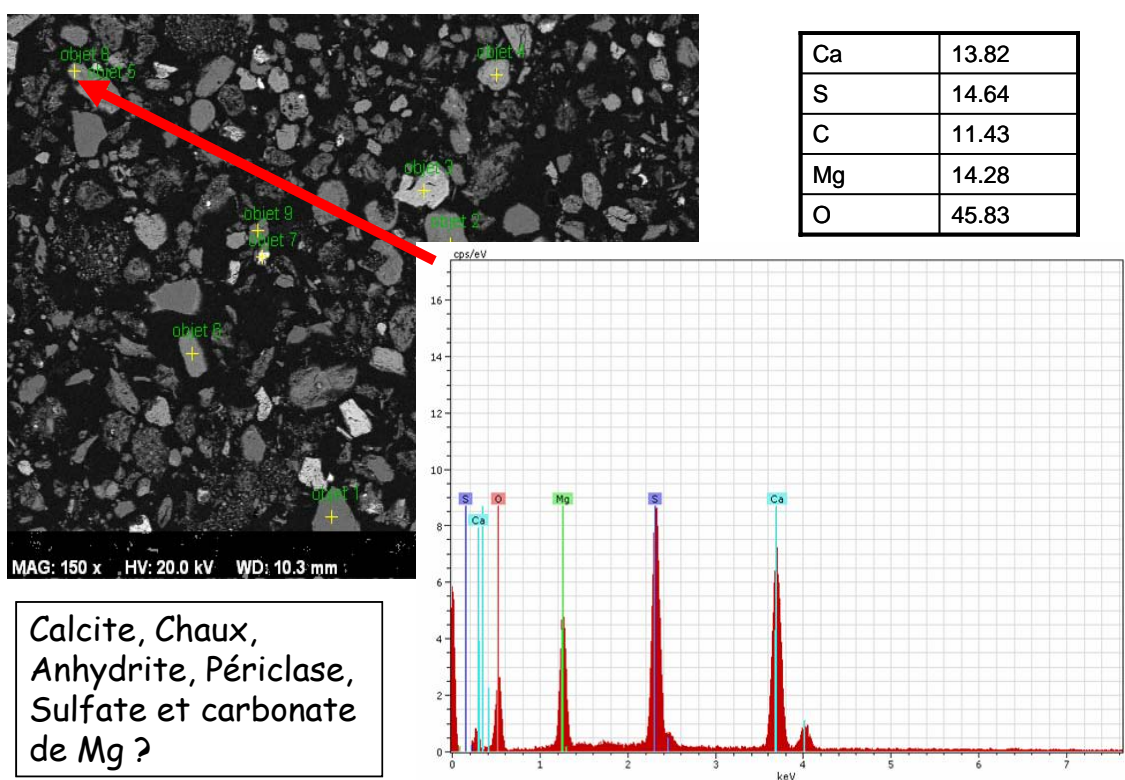


Figure 60 Image MEB ; Surface polie ; CVFLC incluses dans résine ; grain hétérogène incluant plusieurs phases

Ces observations montrent qu'il y a différents types de grains qui regroupent chacun une ou plusieurs phases avec dans chaque cas des formes différentes. Ces observations expérimentales montrent un écart avec les suppositions qui ont été faites pour l'implémentation du modèle de prise en compte des ajouts dans le VCCTL où tous les grains sont identiques et formés de la phase ajout indifférenciée. Il conviendra de tenir compte de cette différence dans l'analyse des résultats issus de la simulation.

Les morphologies irrégulières des grains de CVLFC sont proches de celles du clinker (d'un point de vue aspect extérieur ne tenant pas compte de la porosité). Aussi, pour les simulations effectuées avec le VCCTL modifié, nous avons utilisé les formes « real shape » pour les grains de CVLFC. D'autre part, ces observations contrastent avec les données du fabricant présentant des formes en plaquettes. Cette différence est sans doute due aux grossissements d'observation utilisés qui sont différents. Les grains hétérophasés que nous observons sont sans doute des agglomérats de plaquettes ; ce qui expliquerait leur aspect poreux. Cette hypothèse se trouve renforcée par la surface spécifique élevée des CVLFC (Tableau 25).

### 2.2.5 Autres caractéristiques physiques

	<b>Masse volumique (en g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Blaine (en cm<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Surface BET (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>CEM I</b>	3.15	3592	
<b>CVLFC</b>	2.64	8907	6.38
<b>Laitier H.F.</b>	2.92		1.35

*Tableau 25 Masse volumique, surface Blaine, surface BET pour les trois produits*

Les ajouts sont moins denses que le ciment et la surface spécifique du laitier est beaucoup moins élevée que celle de la CVLFC qui elle-même est plus élevée que celle du ciment. L'effet de ces différences de surface spécifique est pris en compte dans le modèle au travers de la réactivité affectée à chaque constituant.

## 2.3 Mise en œuvre de la méthode sur les deux ajouts

Pour étudier l'effet des ajouts en substitution du CEM I dans la réalisation de liants hydrauliques, l'incorporation de différents pourcentages d'ajout (5, 10, 20, 30 %) dans des liants en substitution du CEM I a été pris en compte.

### 2.3.1 Première étape : Compatibilité chimique

#### 2.3.1.1 Réactivité complète de l'ajout et du clinker

Nous avons procédé de la même manière qu'avec le CEM I en considérant des systèmes composés chacun de 100g de ciment (CEM I + ajout) et 50 ml d'eau. Chaque ciment correspond à un pourcentage d'ajout différent mélangé au CEM I. A partir de la composition du mélange et des données chimiques des ajouts et du CEM I, la composition chimique en oxyde de chaque ciment a été calculée. Ces données ont servi de données d'entrée à CHESS qui a alors calculé l'état d'équilibre pour chaque système. Les résultats ont permis de tracer les diagrammes d'évolution des phases en fonction du pourcentage d'ajout dans le mélange (Figure 61). Il est important de noter que sur ces diagrammes, c'est l'évolution du pourcentage volumique de chaque phase par rapport au volume total de toutes les phases qui est représenté.

##### 2.3.1.1.1 Pour le laitier

Les résultats de la figure 61 montrent que :

- Le pourcentage volumique de C-S-H doit augmenter avec la substitution.
- L'ettringite diminue et disparaît à 10 % d'ajout. Parallèlement à cela, l'AFm augmente jusqu'à 10 % et diminue légèrement ensuite. Enfin l'hydrogrenat commence à se former à partir de 10 % d'ajout. Ces phénomènes sont liés. En augmentant le pourcentage de laitier, les aluminates augmentent sans pour autant beaucoup augmenter le taux de sulfates puisque la quantité initiale de gypse du CEM I diminue par effet de dilution (les ciments ne sont pas optimisés vis-à-vis de la teneur en gypse). Les AFm sont alors dans un premier temps stabilisés aux dépens de l'ettringite. Ensuite, les pourcentages de laitier continuant à augmenter, les aluminates continuent

d'augmenter et c'est donc l'hydrogrenat qui commence à se former par manque de sulfate.

- L'Hydrotalcite augmente. Ceci est prévisible compte tenu de la quantité importante de magnésium contenue dans le laitier H.F. Ceci induit une compétition pour l'aluminium avec les aluminates de calcium hydratés.
- La Portlandite diminue avec le pourcentage de laitier ajouté. Ceci est cohérent avec les données bibliographiques décrivant la réactivité du laitier H.F et présenté dans ce qui précède. La portlandite est consommée par la réaction pouzzolanique et favorise ainsi la plus grande formation de C-S-H.

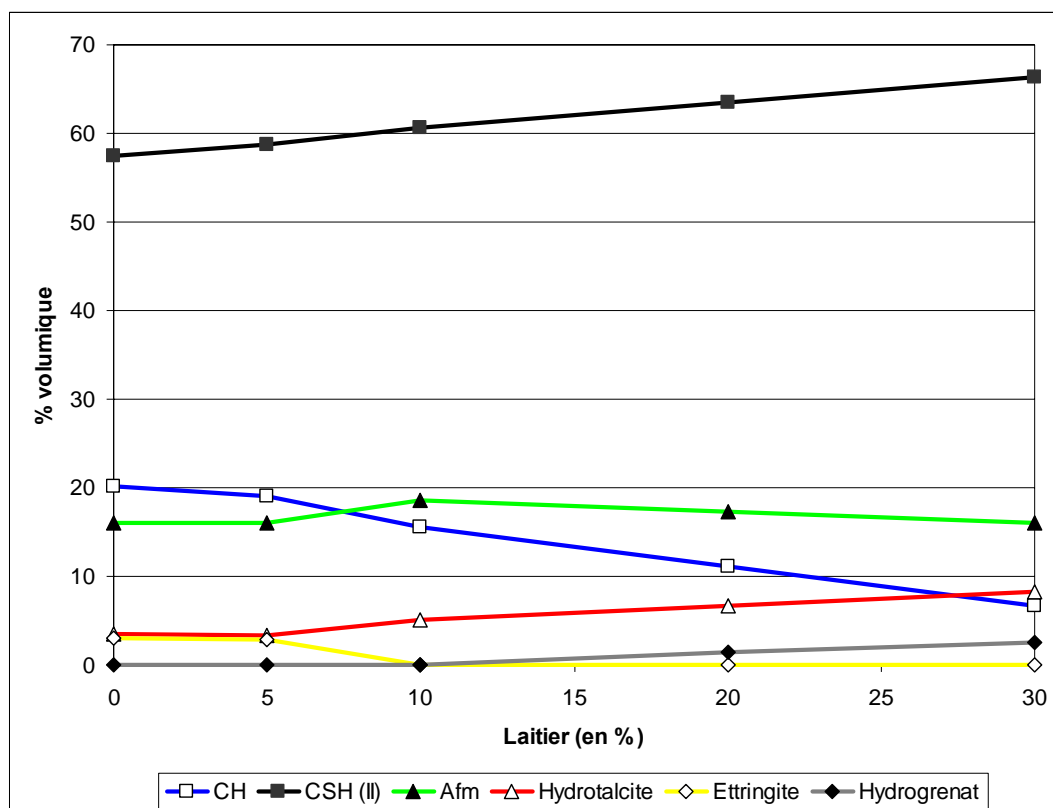


Figure 61 Evolution du pourcentage volumique des différentes phases dans le système en fonction du taux de substitution en laitier H.F. dans le ciment ; Hydratation complète du laitier H.F. et du CEM I

Une précision doit être apportée. Le C-S-H annoncé par CHESSE est un type II, c'est-à-dire la forme standard formée par l'hydratation du clinker. Néanmoins, la littérature indique que l'hydratation des laitiers forme un C-S-H de rapport C/S plus faible (au moins à proximité des grains de laitier). Cette différence s'explique par l'approche thermodynamique utilisée pour cette étape. Thermodynamiquement, le C-S-H (II) est le plus stable en présence de Portlandite. Dans une pâte réelle, il y a des équilibres « locaux » que l'on ne voit pas avec le



calcul thermodynamique qui donne une approche globale.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats qualitatifs obtenus par analyse DRX sur une pâte de ciment issue d'un mélange à 20 % de laitier et âgée de 90 jours (Figure 62). Les résultats concordent avec ce qui est observé généralement.

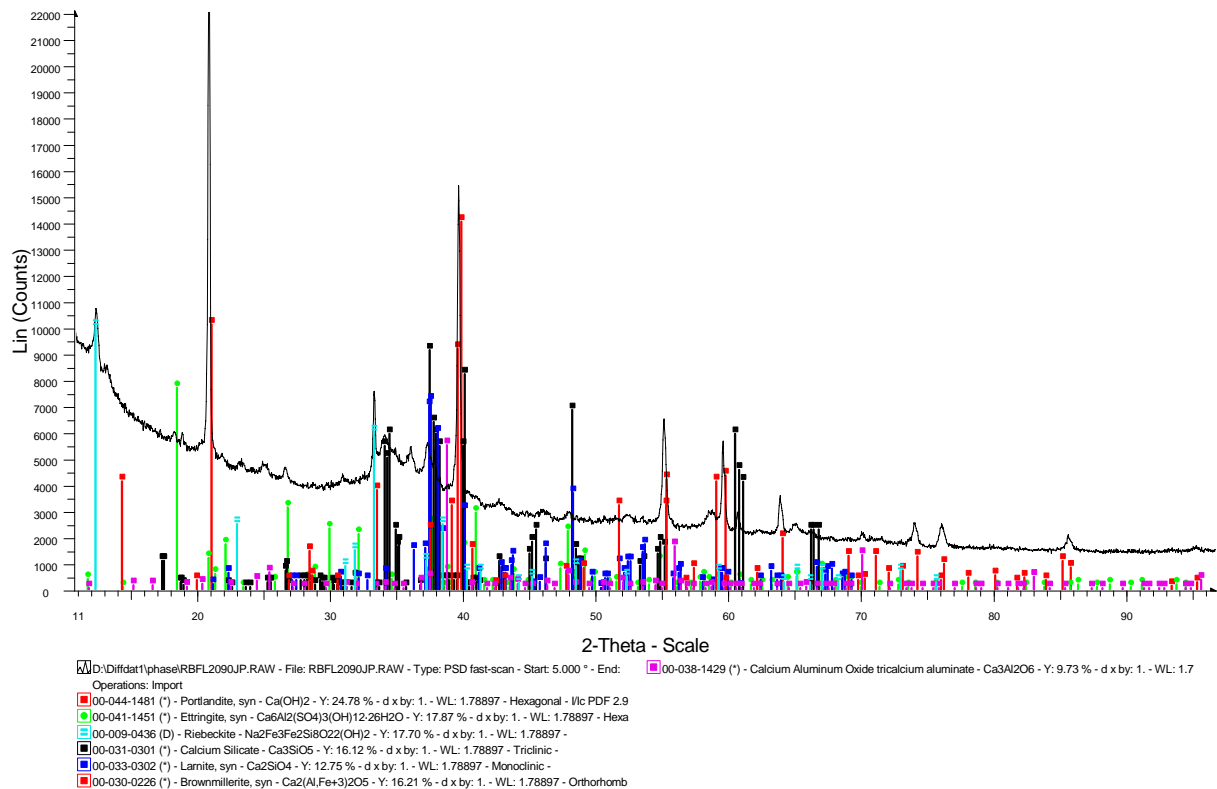


Figure 62 Diagramme de diffraction réalisé sur une pâte de ciment issue d'un mélange à 20 % de laitier à une échéance de 90 jours.

### 2.3.1.1.2 Pour la CVLFC

Comme dans le cas du laitier, le système reste dans le même domaine et des phases identiques sont attendues (Figure 63). Certaines différences peuvent être notées :

- L'Hydrotalcite reste quasiment constante. Ceci est dû à la plus faible teneur en magnésium de la CVLFC. Il convient de rappeler que le CEM I utilisé est riche en magnésium.
- La Portlandite diminue rapidement et disparaît totalement à partir de 20 % de CVLFC dans le mélange. La diminution de Portlandite est en accord avec les résultats de la

littérature. Cette dernière est consommée par la réaction pouzzolanique. Le taux de silice étant beaucoup plus élevé que celui de calcium dans la CVLFC, ceci explique la diminution beaucoup plus rapide de Portlandite avec l'augmentation du taux de substitution que dans le cas du laitier. Cette diminution plus rapide de la Portlandite a pour effet de favoriser la conversion du C-S-H (II) en C-S-H (I). L'addition des volumes des deux C-S-H indique que, comme dans le cas du laitier, la quantité de C-S-H doit augmenter avec le pourcentage d'ajout.

- Pour le trio de phases AFm, ettringite, hydrogrenat, les choses sont légèrement différentes du cas laitier. La CVLFC est plus riche que le laitier en aluminium, en fer et en soufre. L'excès d'aluminium et de fer a pour effet de favoriser très tôt la stabilisation de l'AFm au détriment de l'ettringite (qui disparaît dès 5 % de substitution) comme phase incorporant des sulfates. D'autre part, l'excès d'aluminium et de fer a pour autre effet la formation précoce des hydrogrenats.

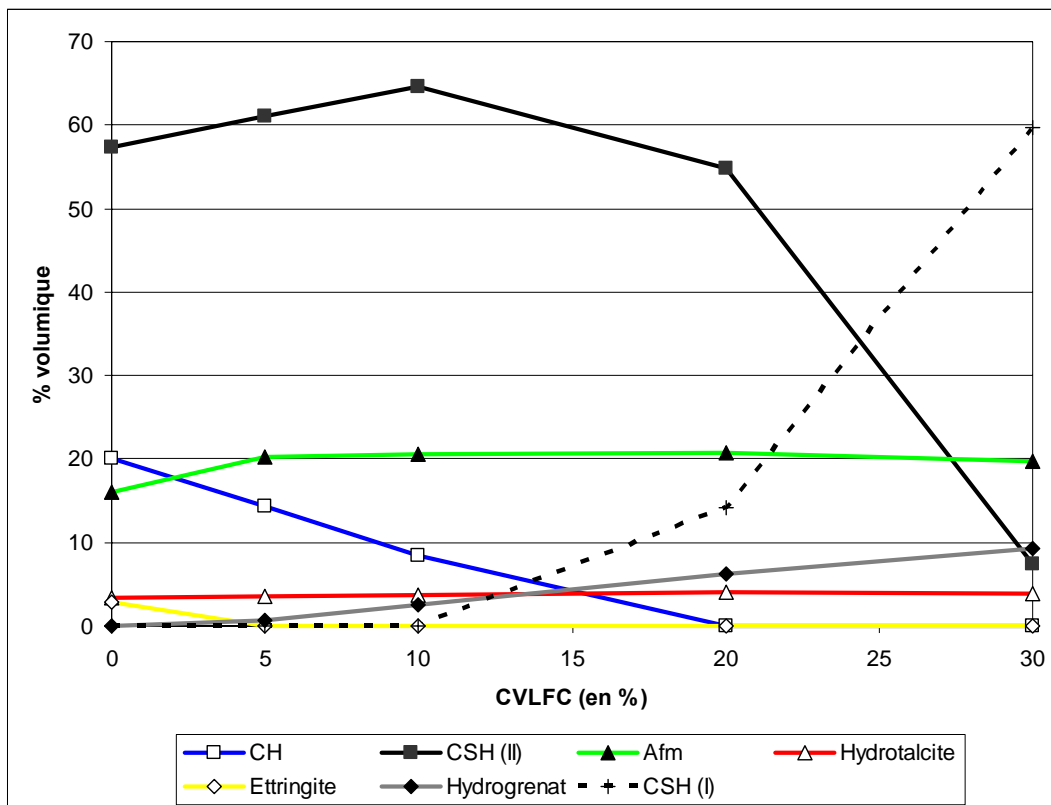


Figure 63 Evolution du pourcentage volumique des différentes phases dans le système en fonction du taux de substitution en CVLFC dans le ciment ; Hydratation complète de la CVLFC et du CEM I

Ces résultats sont globalement cohérents avec les résultats qualitatifs obtenus par analyse DRX sur une pâte de ciment issue d'un mélange à 20 % de CVLFC et âgée de 90

jours (Figure 64). Toutefois la DRX montre la présence d'ettringite qui n'est pas trouvée par CHESS sachant qu'une faible carbonatation expérimentale permet la stabilisation de l'ettringite. Le quartz issu de la CVLFC est également présent. Ce dernier ne réagit pas et reste tel quel dans la pâte de ciment hydratée.

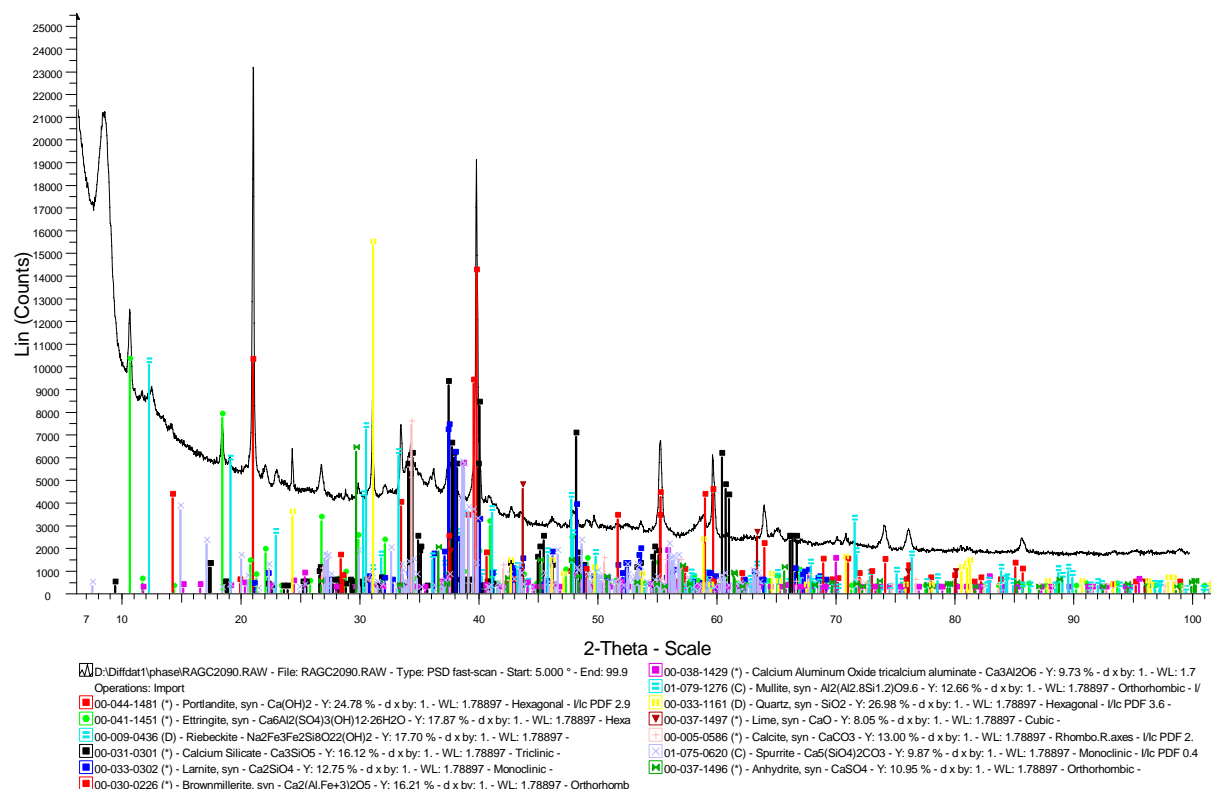


Figure 64 Diagramme de diffraction d'une pâte de ciment issue d'un mélange à 20 % de CVLFC pour une échéance de 90 jours

### 2.3.1.2 Réactivité partielle de l'ajout

Nous avons également décidé d'appliquer un protocole légèrement modifié par rapport au protocole standard de la méthodologie faisant réagir à 100% les ajouts. En effet dans ce cas, les 2 ajouts sont toujours bénéfiques notamment en considérant le volume de C-S-H. Or dans la réalité, cet effet bénéfique n'est pas forcément toujours vérifié car l'ajout ne réagit pas toujours complètement. Pour les ciments Portland, l'hypothèse consistant à considérer un système totalement hydraté n'est pas exagérée dans la mesure où l'on atteint assez rapidement des taux d'hydratation très avancés (> 80 %). En revanche, dans les ciments comportant des ajouts, la réactivité de ces derniers est souvent très inférieure à celle du ciment notamment

aux temps inférieurs à 3 mois. De même, il n'est pas rare d'observer des taux d'hydratation faible des ajouts ( $< 50\%$ ) à des temps très avancés.

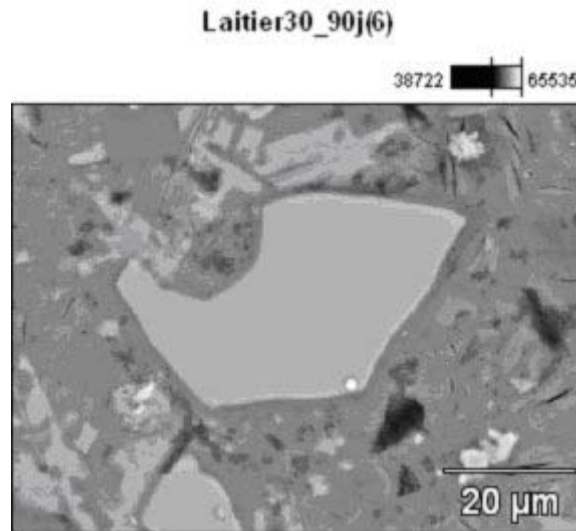
Afin de tenir compte de cet aspect pour la première étape, nous avons donc également fait des calculs pour des systèmes dans lesquels nous tenons compte de la réactivité de l'ajout. Les systèmes restent les mêmes que ceux étudiés précédemment à part que l'on considère que seule une fraction de l'ajout se dissout dans le système afin de réagir. La partie non dissoute de l'ajout est alors assimilée à un inerte du système. Afin de définir qualitativement la réactivité, nous nous appuyons sur les observations MEB effectuées sur des pâtes de ciment hydratées contenant des ajouts. Les pâtes observées sont issues de mélanges à  $30\%$  d'ajout pour une échéance de 90 jours.

Le but étant d'observer l'effet de la réactivité de l'ajout, la représentation adoptée pour les résultats est différente. L'évolution de certaines phases en fonction du pourcentage d'ajout dans le mélange et ceci pour les différentes réactivités étudiées est représenté sur le même graphique.

#### **2.3.1.2.1 Laitier HF**

Le grain de laitier présenté sur l'image est encore bien défini vis-à-vis de son contour (Figure 65). Ceci suppose une réactivité assez faible du laitier. Deux réactivités ont alors été simulées :

- $10\%$  du laitier a réagi
- $25\%$  du laitier a réagi



*Figure 65 Image MEB d'une surface polie de pâte de ciment issue d'un mélange à 30 % de laitier pour une échéance de 90 jours*

Les évolutions des C-S-H et de la Portlandite qui sont les hydrates majeurs sont représentées sur la Figure 66 qui permet d'observer que :

- L'évolution des quantités de C-S-H et de Portlandite est notablement influencée par la réactivité du laitier H.F. Plus la réactivité augmente et plus la quantité de C-S-H (II) formée dans le système augmente avec le pourcentage de laitier H.F. contenu dans le mélange. De même, pour la Portlandite, plus la réactivité augmente, plus la quantité de Portlandite formée dans le système diminue avec l'augmentation du pourcentage de laitier H.F.
- La Portlandite et les C-S-H ont des évolutions corrélées pour toutes les réactivités : les quantités de C-S-H formées augmentent d'autant plus que les quantités de Portlandite diminuent. Ceci est dû à l'effet pouzzolanique.
- Pour les faibles valeurs de réactivités choisies pour le laitier H.F. (10 et 25 % du laitier total), les quantités de C-S-H et de Portlandite présentes dans le système varient peu en fonction du pourcentage d'ajout présent dans le mélange.

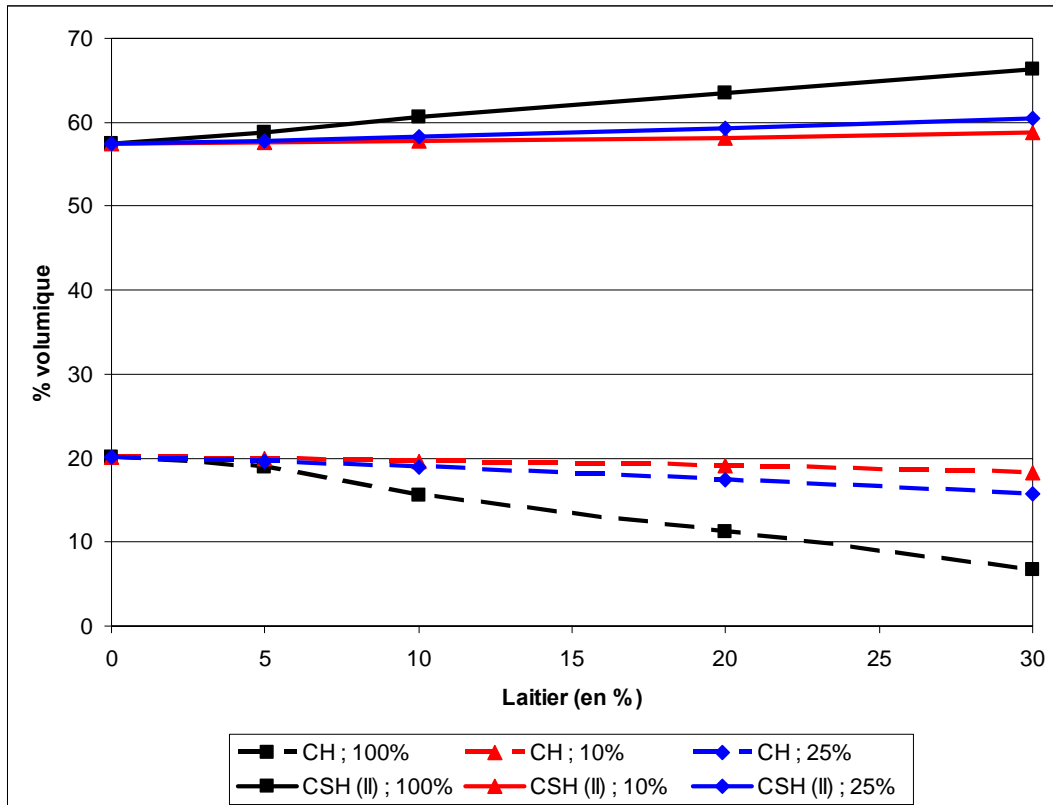


Figure 66 Evolution du pourcentage volumique des phases C-S-H et Portlandite dans le système en fonction du taux de substitution en laitier H.F. dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation du laitier H.F. (100, 25 et 10 %)

Les évolutions des AFm, de l'ettringite et des hydrogrenats sont représentées sur la Figure 67 indiquant que :

- L'augmentation de la réactivité fait chuter de plus en plus vite la quantité d'ettringite avec l'augmentation du taux de substitution.
- En parallèle de ceci, une croissance plus rapide des quantités d'AFm en fonction du taux de substitution avec l'augmentation de la réactivité peut être notée. Dans le cas d'une réactivité de 100% du laitier, ceci n'est vrai que jusqu'à 10% de taux de substitution car ensuite, la quantité d'AFm décroît et ce dernier est remplacé par l'hydrogrenat. Cette formation d'hydrogrenat coïncide avec la disparition totale de l'ettringite. Cette relation en rapport avec les taux d'aluminates et de sulfates peut être expliquée de manière similaire à ce qui a déjà été fait dans le cas de l'étude de la seule réactivité 100% du laitier H.F.
- Les allures d'évolution des courbes en fonction de la réactivité du laitier présentent des différences. Pour les faibles réactivités (10 et 25 %), les évolutions d'AFm et d'ettringite sont régulières et forment des droites. Dans le cas d'une réactivité de 100

%, on a un changement de pente brutal entre 5 et 10 % de taux de substitution.

- Le taux de décroissance de l'ettringite est corrélé au taux de croissance de l'AFm. Pour le cas de 100 % de réactivité, cette corrélation est vraie jusqu'à 10% de taux de substitution. Ensuite, toujours dans ce cas de 100 % de réactivité, le taux de décroissance de l'AFm est corrélé au taux de croissance de l'hydrogrenat.

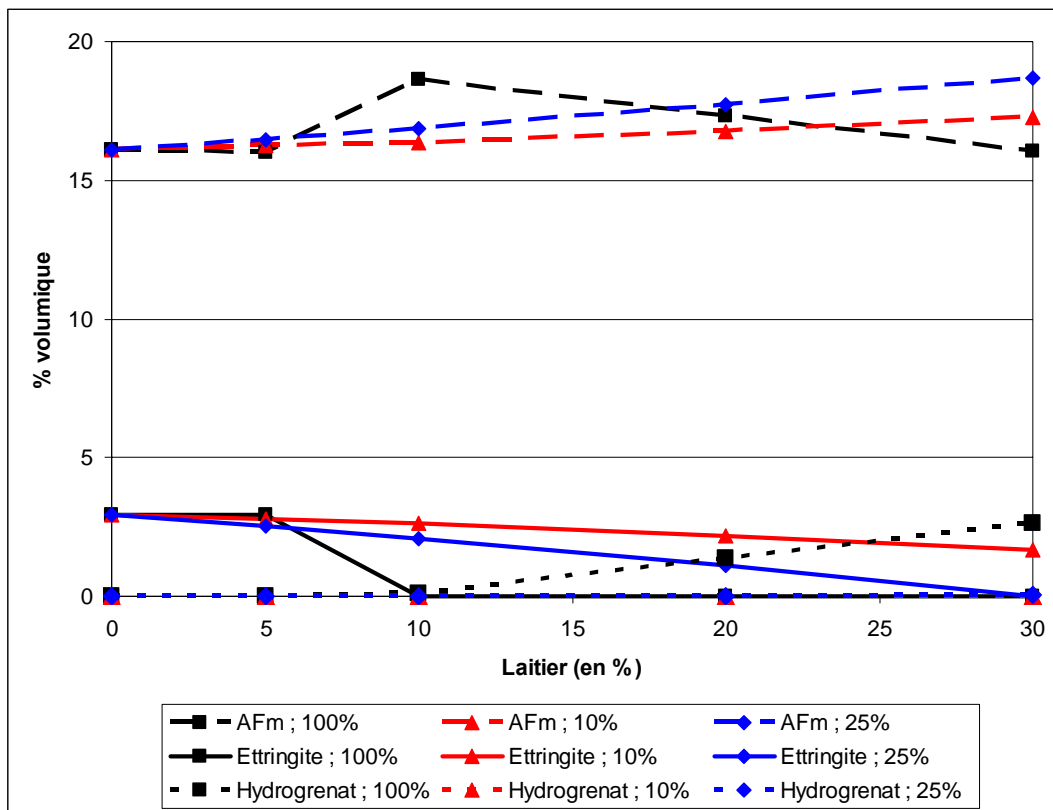


Figure 67 Evolution du pourcentage volumique des phases AFm, ettringite et hydrogrenat dans le système en fonction du taux de substitution en laitier H.F dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation du laitier H.F. (100, 25 et 10 %)

Le dernier graphique représente l'évolution de l'hydrotalcite (Figure 68) qui montre que :

- Le taux de formation de l'hydrotalcite en fonction du taux de substitution de laitier augmente avec la réactivité du laitier. Ceci à cause du taux important de magnésium présent dans le laitier.
- Les allures d'évolution sont quasi linéaires pour les deux plus faibles réactivités alors qu'il y a un changement brutal de pente entre 5 et 10% de substitution pour une réactivité de 100%.

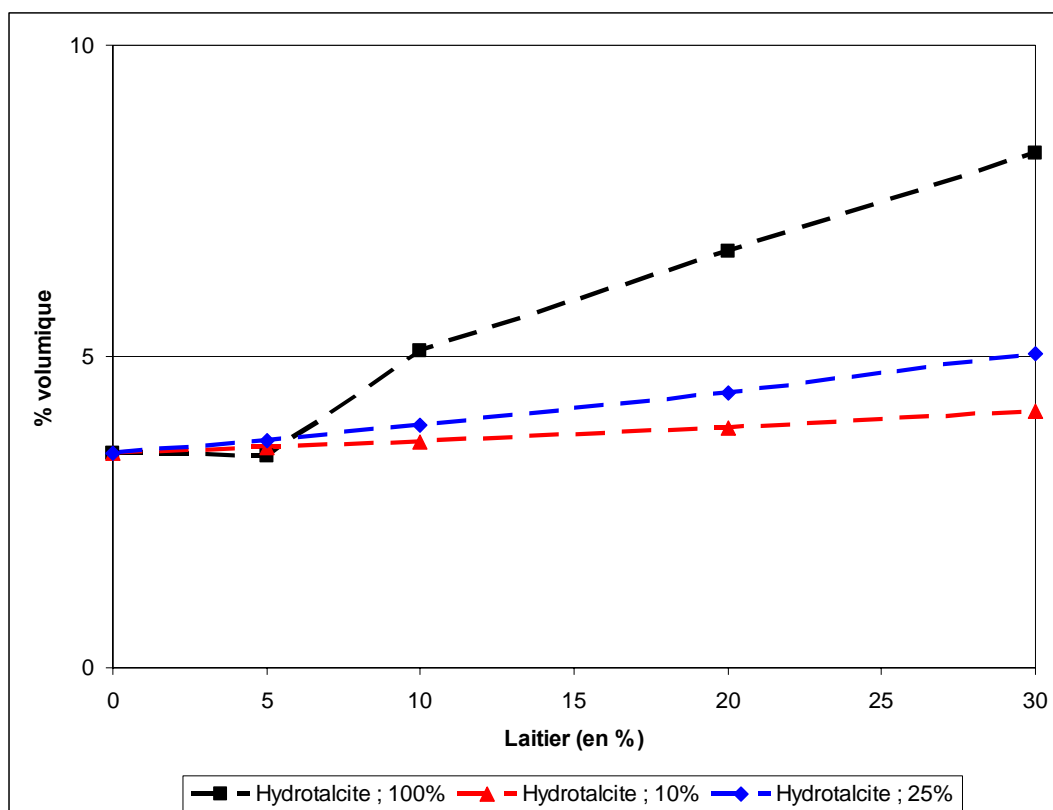


Figure 68 Evolution du pourcentage volumique de la phase hydrotalcite dans le système en fonction du taux de substitution en laitier H.F. dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation du laitier H.F. (100, 25 et 10 %)

Cet exemple démontre l'importance de la prise en compte de la réactivité vis à vis de notre démarche visant à sélectionner des ajouts. Toutefois il ne faut pas oublier que l'approche thermodynamique a pour conséquence d'homogénéiser le système. Ainsi, compte tenu de la présomption de faible réactivité du laitier H.F., il serait raisonnable de penser que la composition des pâtes issues des différents mélanges de ciment aurait une composition proche de celle issue du CEM I. Or les données expérimentales permettent de mettre en évidence la présence d'équilibres locaux qui peuvent induire des différences marquées notamment au niveau de la distribution de C/S de C-S-H.

#### 2.3.1.2.2 CVLFC

La Figure 69 montre le reliquat d'un grain de CVLFC qui a « complètement » réagi. La relique du grain essentiellement composé d'alumino-silicates de potassium se voit par la répartition du potassium par analyse EDS en contraste chimique. Ceci suppose une réactivité assez élevée pour certains grains de la CVLFC alors que d'autres sont inertes (comme les



grains de quartz). Deux réactivités ont été simulées mais plus importantes que pour le laitier :

- 50 % de la CVLFC réagit
- 75 % de la CVLFC réagit

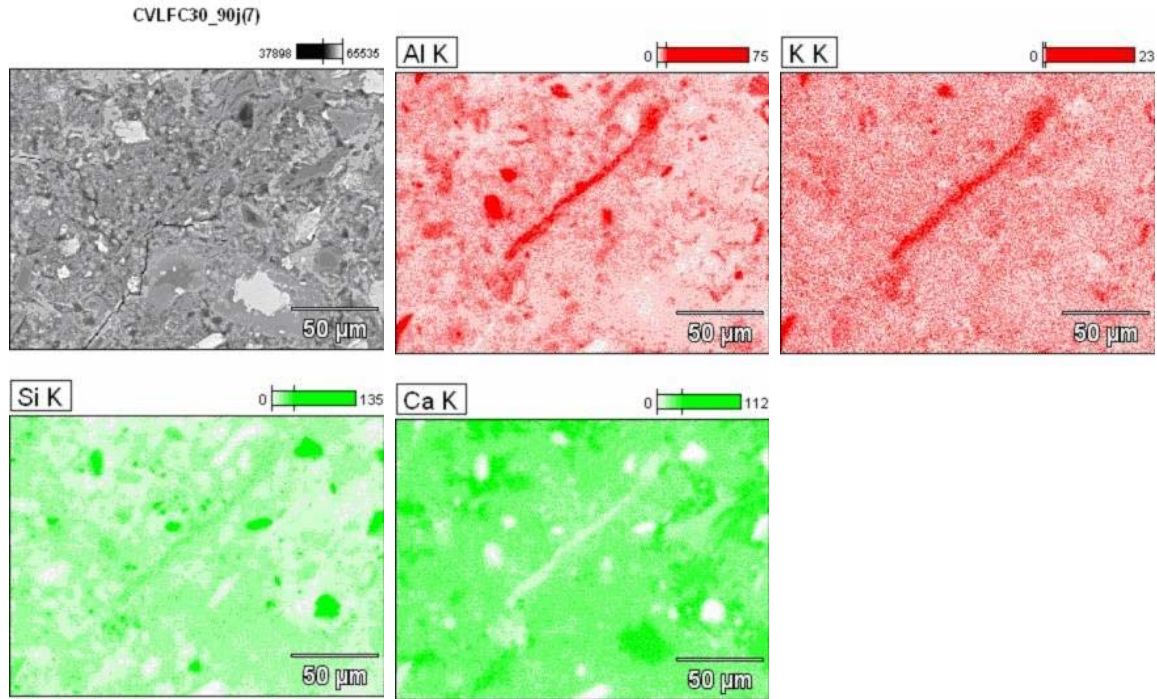


Figure 69 Image MEB ; Cartographie élémentaire ; Pâte de ciment d'un mélange contenant 30 % de CVLFC ; échéance 90 jours

Les évolutions des C-S-H et de la Portlandite sont représentées sur la Figure 70.

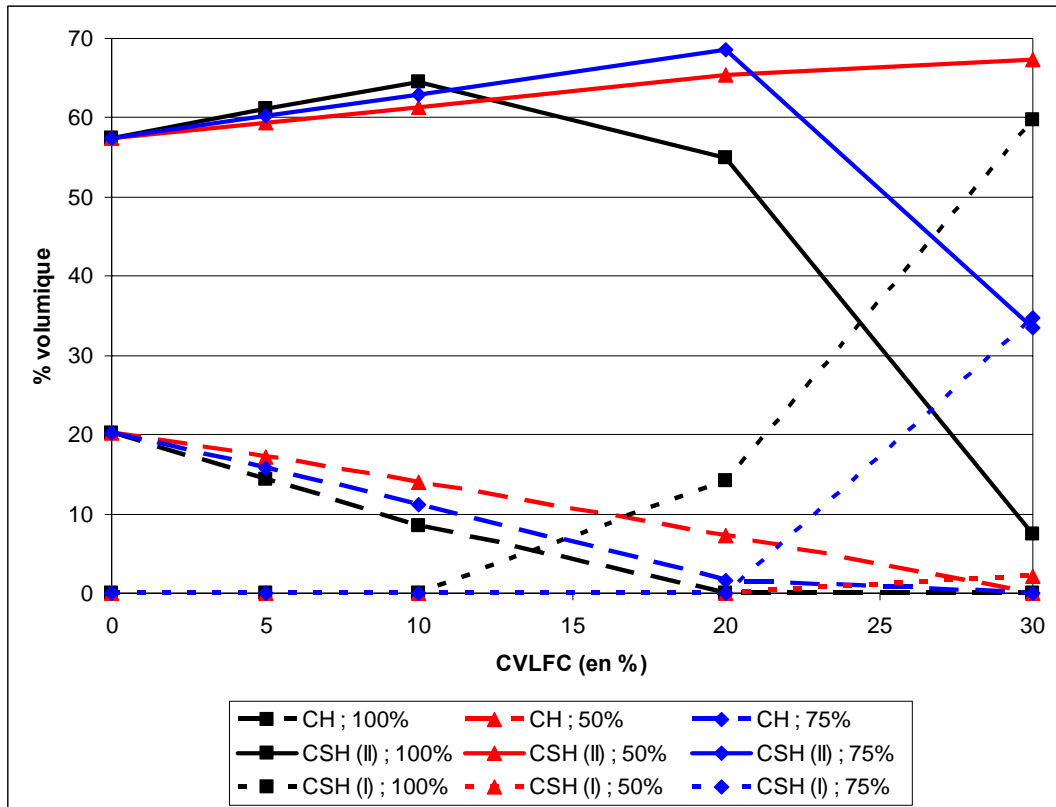


Figure 70 Evolution du pourcentage volumique des phases C-S-H et Portlandite dans le système en fonction du taux de substitution en CVLFC dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation de la CVLFC (100, 75 et 50 %)

Des observations comparables au laitier peuvent être faites quant aux évolutions comparées du C-S-H (II) et de la Portlandite ainsi que pour les évolutions relatives de chaque phase en fonction de la réactivité choisie pour la CVLFC. Cependant, certaines différences notables peuvent également être observées :

- La formation de C-S-H de type I remplace progressivement le C-S-H de type II à mesure que la Portlandite diminue. Les évolutions des deux C-S-H sont corrélées : la diminution du C-S-H (II) est directement liée à l'augmentation du C-S-H (I). En effet, l'augmentation initiale du C-S-H (II) aux dépens de la Portlandite qui diminue avec l'augmentation du taux de substitution en ajout est due à la réaction pouzzolanique. Ensuite, une fois que la Portlandite a été quasiment toute consommée, l'augmentation du taux de substitution en CVLFC va entraîner cette fois-ci la conversion de C-S-H (II) en C-S-H (I). Ceci est dû au fait que la CVLFC est très riche en  $\text{SiO}_2$  et relativement pauvre en  $\text{CaO}$ . En effet, l'augmentation du taux de substitution entraîne

dans un premier temps la consommation de toute la Portlandite au profit du C-S-H (II). Une augmentation plus importante du taux de substitution, entraîne l'apport de d'une grande quantité de  $\text{SiO}_2$  mais d'une faible quantité de  $\text{CaO}$ . Le C-S-H (I) va alors se trouver stabilisé aux dépens du C-S-H (II).

- Les différences de réactivités affectées à la CVLFC montrent ici toute leur importance sur la composition du système. En effet, pour une réactivité de 100 % de la CVLFC, le C-S-H (II) commence à disparaître à partir de 10 % de taux de substitution. Il est transformé en C-S-H (I). Cependant, toujours pour cette même réactivité totale, la Portlandite n'a toujours pas totalement disparue (elle occupe encore 8.5 % du volume total de solide). Dans le cas d'une réactivité à 75 %, le C-S-H (I) commence à se former à partir de 20 % de taux de substitution. Cependant, pour ce taux de 20 %, le volume de Portlandite est beaucoup plus faible (1.68 %) que dans le cas d'une réactivité à 100 % lorsque le C-S-H (I) commence à se former à 10 % de substitution. L'importance de la prise en compte de la réactivité est ainsi bien mise en lumière : les comportements relatifs entre les phases ne sont pas exactement retrouvés d'une réactivité à l'autre.
- Pour une réactivité de 50 % très peu de C-S-H (I) est formé même à 30 % de taux de substitution. Le système reste donc assez proche de celui du CEM I avec des proportions de Portlandite et de C-S-H (II) différentes.

Les évolutions des AFm, de l'ettringite et des hydrogrenats sont représentées sur la Figure 71.

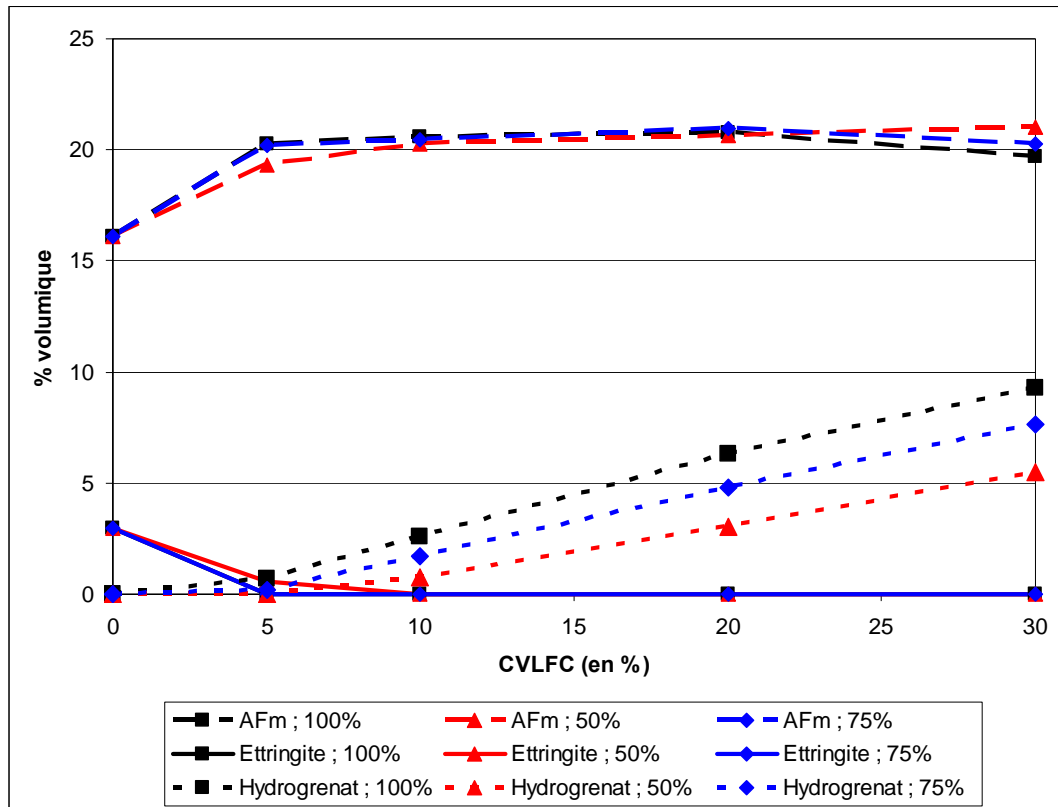


Figure 71 Evolution du pourcentage volumique des phases AFm, ettringite et hydrogrenat dans le système en fonction du taux de substitution en CVLFC dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation de la CVLFC (100, 75 et 50 %)

Les comportements corrélés des différentes phases présentes sur le graphique sont les mêmes que ceux observés dans le cas des laitiers. Ceci étant, certaines différences apparaissent :

- La réactivité affectée à la CVLFC n'a que peu d'influence sur l'évolution des phases AFm et ettringite. Cependant, son influence sur l'évolution de l'hydrogrenat est la suivante : plus la réactivité augmente, plus l'augmentation de l'hydrogrenat avec l'augmentation du taux de substitution est rapide.
- L'évolution de l'AFm est corrélée à celle de l'ettringite. Pour toutes les réactivités, l'ettringite décroît entre 0 et 5 % de taux de substitution, taux pour lequel elle disparaît totalement. Dans le même intervalle, l'AFm augmente puis se stabilise à partir de 5 % de taux de substitution. L'ettringite disparaît plus rapidement que dans le cas du laitier. Ceci est dû au fait que la CVLFC contient plus d'aluminium et de fer. L'AFm est donc stabilisé beaucoup plus rapidement avec l'augmentation du taux de substitution.
- Comme dans le cas du laitier, l'hydrogrenat commence à se former lorsque l'ettringite

disparaît. Cependant, l'hydrogrenat se forme ici pour toutes les réactivités affectées. Ceci est encore une fois dû au taux d'aluminium et de fer plus important dans la CVLFC que dans le laitier et aux réactivités choisies plus importantes. Cependant, contrairement au laitier, l'AFm ne décroît pas avec l'augmentation de l'hydrogrenat et donc reste constant. Ceci est dû au fait que la CVLFC contient plus de soufre que le laitier. L'apport de soufre permet à l'AFm de se stabiliser et de continuer à se former malgré le gros apport d'aluminium et de fer avec l'augmentation du taux de substitution. La différence de réactivité se matérialise donc seulement au travers du volume d'hydrogrenat : plus de réactivité est corrélée avec plus d'aluminium et de fer et donc plus d'hydrogrenat.

Le dernier graphique représente l'évolution de l'hydrotalcite (Figure 72). On ne note pas d'influence significative de la réactivité sur l'évolution de l'hydrotalcite. Ceci est dû à la faible présence de magnésium dans la CVLFC qui conduit à une situation très proche de celle observée dans le cas du CEM I.

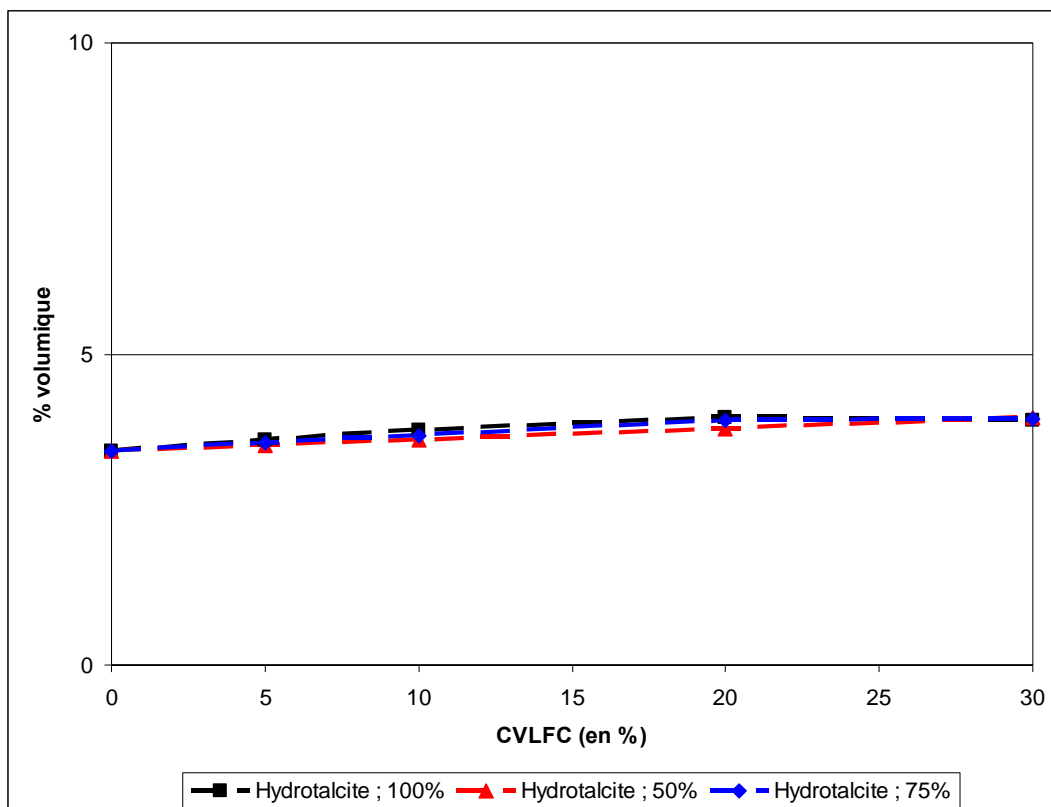


Figure 72 Evolution du pourcentage volumique de la phase hydrotalcite dans le système en fonction du taux de substitution en CVLFC dans le ciment ; Hydratation complète du CEM I et différents taux d'hydratation de la CVLFC (100, 75 et 50 %)

### 2.3.1.3 Conclusion

Pour la CVLFC, compte tenu d'une réactivité supposée assez élevée, on peut supposer qu'à partir d'environ 10 % de taux de substitution dans le ciment, le système à l'équilibre sera plus différent du CEM I qu'il ne pouvait l'être avec le laitier. Cependant, les phases trouvées restent celles du système C-A-S-H-X ; les systèmes diffèrent seulement par les quantités relatives des différentes phases, et surtout la quantité C-S-H (I ou II) devrait être supérieure à celle existant dans le système du CEM I. La CVLFC semble passer avec succès le test de la compatibilité chimique.

L'étude de faisabilité du protocole de l'étape 1 de la méthodologie sur les deux ajouts sélectionnés nous permet de tirer plusieurs conclusions :

- La bonne cohérence des systèmes simulés par CHESS (avec ou sans tenir compte de la réactivité des ajouts) avec les observations expérimentales démontre la faisabilité de cette première étape.
- La faisabilité étant démontrée, les résultats obtenus montrent que les deux ajouts conduisent à une bonne compatibilité chimique avec la pâte de ciment. Les phases formées par les systèmes présentant différents taux de substitution comportent notamment une bonne quantité de C-S-H principal responsable des propriétés mécaniques des pâtes de ciment. Les deux ajouts peuvent donc être retenus comme ajouts pertinents à l'issue de cette première étape.
- Nous avons également pu constater l'importance de la prise en compte de la réactivité de l'ajout pour une simulation précise des systèmes à l'équilibre pour différents taux de substitution en ajout. En effet, la réactivité ne peut être négligée au profit de la seule considération du taux de substitution. Ainsi la variation du taux de substitution ne peut pas être utilisée pour essayer de simuler la réactivité. Un couple (réactivité, taux de substitution), n'est pas équivalent au couple (réactivité totale, autre taux de substitution).

Il convient aussi de rappeler la prudence avec laquelle les résultats de cette première étape doivent être traités. Les interprétations qui sont faites doivent se limiter au cadre de l'étape 1 : une augmentation du volume de C-S-H dans le système n'est pas forcément signe

de meilleures résistances mécaniques et il faut donc réserver ce jugement à l'analyse des résultats de l'étape 2.

Les perspectives ouvertes par l'application de cette première étape dans la sélection d'un ajout conduiraient à une complexification de la méthode SNAS. L'étude d'un ajout potentiel devrait prendre en compte plusieurs valeurs de réactivités allant de très élevée à très faible. Si l'ajout est trouvé intéressant seulement pour des valeurs élevées de réactivités mais qu'en pratique il est très peu réactif, alors il va être écarté de la méthodologie dans son développement actuel. Néanmoins, l'application de cette première étape aura permis d'établir un potentiel latent pour cet ajout qui une fois activé par un moyen adéquat pourrait alors devenir un ajout potentiellement intéressant.

### **2.3.2 Deuxième étape**

#### **2.3.2.1 Génération et hydratation des microstructures VCCTL**

L'intégralité du processus déjà présenté pour le CEM I dans le chapitre précédent n'est pas reprise ici. Seules les parties présentant des différences propres à l'utilisation des ajouts sont détaillées.

##### **2.3.2.1.1 Génération des « PSD »**

Cette fois-ci, trois types de grains sont considérés :

- Les grains de clinker,
- Les grains de gypse, hemihydrate ou anhydrite,
- Les grains de l'ajout.

Pour les grains de l'ajout, ce sont les fichiers PSD propres à chaque ajout qui sont utilisés.

##### **2.3.2.1.2 Génération de la microstructure initiale non distribuée**

L'observation en microscopie des formes de grain des deux ajouts retenus pour l'étude nous a montré que leur forme, au niveau des choix disponibles pour la modélisation avec le VCCTL se rapprochait plus des formes dites « réelles » des grains de ciment. Nous avons

donc adopté les formes « réelles » de la base de données VCCTL pour tous les grains des différentes microstructures initiales VCCTL générées.

### **2.3.2.1.3 Hydratation**

#### **2.3.2.1.3.1 Calibration de la constante de temps**

La valeur de  $\beta$  est calibrée une seule fois pour le CEM I. Ainsi, pour toutes les simulations effectuées avec les différentes microstructures (CEM I et mélanges avec ajouts) la valeur de  $\beta$  qui sera adoptée restera la même. Ceci indique donc que l'ajout ne doit pas changer la cinétique d'hydratation de la composante « clinker » du ciment avec ajout ce qui n'est pas évident pour tous les ajouts. Toutefois les résultats d'une étude de Dale Bentz destinée à modéliser l'influence des fillers calcaires sur l'hydratation du ciment [24] semble confirmer que cela est possible du moins pour un mélange à 80 % de CEM I et 20 % de filler calcaire. Vis-à-vis de la méthodologie, on conçoit aussi que l'utilité de la simulation devient caduque, s'il faut faire des expériences pour avoir la valeur de  $\beta$  pour chaque ajout et pour les différentes proportions de ce dernier...

#### **2.3.2.1.3.2 Calibration des paramètres relatifs aux ajouts**

##### **2.3.2.1.3.2.1 Les compositions des phases anhydres et hydrates**

##### **La composition des anhydres**

La première étape consiste à établir une molarité en oxyde pour les phases anhydres des ajouts. Cette molarité est établie à partir des compositions élémentaires en oxydes déterminées expérimentalement. Ces valeurs ont été fournies dans les paragraphes précédents. La démarche appliquée est la suivante :

- La composition massique en oxydes est connue.
- Le raisonnement est fait sur 100 g de matériau.
- La connaissance des masses molaires des oxydes permet de calculer le nombre de moles de chaque oxyde présent dans 100 g de matériau.
- Seuls les oxydes ayant une présence significative sont retenus. Tous ceux qui ne sont pas pris en compte voient leurs pourcentages additionnés et sont supposés entrer dans



une phase inerte qui se retrouvera dans la phase hydrate et supposée être du quartz.

- La molarité de l'oxyde retenu étant présent en plus faible quantité dans l'ajout est fixée à 1.
- Les molarités des autres oxydes sont alors calculées afin de conserver le rapport entre ces différents oxydes et celui auquel on a attribué la plus faible molarité.

Le Tableau 26 présente les compositions molaires calculées pour les phases anhydres des deux ajouts.

	S	A	F	C	K	M	<u>S</u>
<b>CVLFC anhydre</b>	20.27	5.43	0.91	3.5	1	1.51	1.27
<b>Laitier anhydre</b>	32.33	6.65		42.59		11.26	1

Tableau 26 Composition molaire des phases anhydres pour les deux ajouts de l'étude

### **La composition des hydrates « indifférenciés »**

Les observations expérimentales (MEB et EDS) ainsi que les données issues de la littérature sont utilisées afin de fixer une composition de la phase hydrate « indifférenciée » issue de l'hydratation de l'ajout.

#### **Pour le laitier H.F.**

La phase hydrate « indifférenciée » produite par l'hydratation du laitier est supposée être composée de :

- Inertes contenus dans le laitier.
- Hydrotalcite ( $M_5AH_{13}$ ) :

L'hydrotalcite est une phase largement retrouvée dans la littérature touchant à l'hydratation des ciments au laitier. Pour le choix de la stoechiométrie de la phase, les diverses études montrent que le rapport M/A varie entre 4 et 6 [96]. En se basant sur ceci et en accord avec les résultats d'une étude de Bentz et al. sur l'hydratation d'un laitier en présence de Portlandite [38], le choix du rapport M/A est 5.

- Un C-S-H de composition intermédiaire entre le C-S-H pouzzolanique et le C-S-H

observé dans le CEM I de stoechiométrie :  $C_{1.45}SH_4A_{0.09}$ .

Le choix de la stoechiométrie se fonde sur les données suivantes :

- Vis-à-vis de l'inclusion d'aluminium dans C-S-H :
  - Le taux d'inclusion d'aluminium dans C-S-H augmente lorsque le rapport C/S de ce dernier baisse.
  - Le rapport Al/Ca peut monter jusqu'à 0.3. Cependant la différenciation entre C-S-H et les autres phases telles que les AFm n'est pas forcément facile (nécessite le recours aux techniques MET ou RMN) et est donc peu courante.
  - Le choix de la stoechiométrie de A/S à 0.09 est déterminé par l'application du modèle proposé par Chen et al. [96, 97, 100].
- Le rapport C/S fixé à 1.45 est également déterminé à partir de l'application du modèle proposé par Chen et al.

Dans la littérature, il existe néanmoins beaucoup de diversité de résultats en fonction des conditions et du temps de réaction ; les auteurs peuvent considérer deux types de C-S-H de compositions différentes (ceux issus de l'hydratation du laitier et ceux issus de l'hydratation du clinker) ou bien un seul homogène de composition intermédiaire [102, 103].

Pour fixer la composition de l'hydrate indifférencié, les hypothèses suivantes sont utilisées :

- Tout le magnésium présent dans l'anhydre se retrouve dans l'hydrate indifférencié (sous forme d'hydrotalcite). Ceci impose une quantité correspondante de A et de H dans l'hydrate pour respecter la stoechiométrie de l'hydrotalcite.
- La supposition est faite que toute la silice (S) présente dans l'anhydre se retrouve dans l'hydrate.

Une partie de S correspond au quartz présent dans l'anhydre. Le reste de S est supposé entrer intégralement dans le C-S-H. Ceci va alors imposer de nouvelles quantités à reporter en A, C, et H pour respecter la stoechiométrie de C-S-H.

- Le A restant de l'anhydre ainsi que le  $\bar{S}$  partent dans le milieu suivant les équations décrites pour le modèle modifié et vont ainsi former les différentes phases AFt, AFm et hydrogrenat.

-

Le Tableau 27 présente la composition molaire calculée pour la phase hydrate du laitier.

	S	A	F	C	K	M	<u>S</u>	H
<b>Laitier hydraté</b>	32.33	5.07		45.37		11.26		154.44

Tableau 27 Composition molaire de la phase hydrate du laitier

Afin de calculer la masse volumique de la phase hydrate « indifférenciée », l'hypothèse est faite que cette dernière est la somme pondérée des masses volumiques des différentes phases qui la composent. Le Tableau 28 présente les données utilisées pour le calcul de la masse volumique de la phase hydrate du laitier.

Phase	Masse vol.	Masse mol.	Dans 1 mole d'hydrate		
			Molarité (en mol)	Masse (en g)	Volume (en cm <sup>3</sup> )
Hydrotalcite	2.06	537.68	2.25	1210.74	587.74
C-S-H (I) (C/S = 1,1)	1.88				
C-S-H (II) (C/S = 1,7)	2.11				
C-S-H (C/S = 1,45)	2.00	222.63	31.29	6966.39	3491.92
Quartz	2.62	60.08	1.04	62.43	23.83
Total hydrate	2.01	8239.55	1.00	8239.55	4103.49

Tableau 28 Composantes du calcul de la masse volumique de la phase hydrate pour l'ajout laitier

Le calcul de la masse volumique se fait en raisonnant sur une mole de phase hydratée. La composition molaire en oxyde de la phase hydrate fixe la molarité des différentes phases (hydrotalcite,...) à l'intérieur d'une mole d'hydrate. En connaissant la masse molaire et la masse volumique de chaque phase, il est ainsi possible de déduire le volume et la masse de chaque phase à l'intérieur d'une mole d'hydrate. La somme sur toutes les phases de ces grandeurs donne la masse et le volume d'une mole d'hydrate « indifférencié » et permet donc de calculer sa masse volumique. Pour la masse volumique du C-S-H, une valeur moyenne entre les masses volumiques des C-S-H pouzzolaniques (C/S = 1.1) et des C-S-H « classiques » (C/S = 1.7) est adoptée. Ces valeurs de masses volumiques sont celles présentes dans la base de données du VCCTL. La masse volumique calculée pour l'hydrate laitier est de 2.01. Cette valeur est cohérente avec les masses volumiques des deux types de C-S-H.

**Pour la CVLFC**

La phase « indifférenciée » produite par l'hydratation de la CVLFC est supposée être composée de :

- Quartz provenant du quartz initialement présent dans la CVLFC et des inertes également présents dans la CVLFC anhydre.
- Des oxydes de fer (Magnétite et hématite) présents dans la CVLFC anhydre et qui sont peu réactifs.
- MgO car contrairement au cas du laitier, le magnésium est ici présent sous forme de périclase dans l'anhydre. En accord avec les suppositions faites par Delsol [47], la périclase est supposée être non réactive et se retrouve donc dans l'hydrate.
- Stratlingite ( $C_2ASH_8$ ) cette dernière provenant essentiellement de l'hydratation des aluminosilicates. Ceci étant cohérent avec les observations de la littérature.
- Un C-S-H supposé proche du C-S-H pouzzolanique présent dans la base de données du VCCTL.

La stoechiométrie retenue pour C-S-H est :  $C_{1.1}SH_{3.9}$

Le C-S-H ne contient pas d'aluminium car on suppose que ce dernier passe préférentiellement dans la Stratlingite.

Pour la composition de cette phase hydrate « indifférenciée » nous supposons que :

- M reste tel quel dans l'hydrate.
- F reste dans l'hydrate.
- S reste en totalité dans l'hydrate.

Les inertes de la CVLFC anhydre sont ajoutés à la quantité de S initiale.

Sur la quantité initiale de S une partie est attribuée au quartz. Grâce à la caractérisation on connaît les pourcentages massiques de quartz et d'oxyde  $SiO_2$  dans la CVLFC. Il est alors possible d'en déduire le pourcentage représenté par le quartz sur le total de l'oxyde  $SiO_2$ . Ces résultats sont repris dans le Tableau 29.

Calcul du pourcentage de Quartz sur total $SiO_2$ (sans inerte)	
% $SiO_2$ total (sans inerte) massique sur CVLFC	45.2
% Quartz massique sur CVLFC	20
% Quartz / $SiO_2$	44.25

Tableau 29 Calcul du pourcentage de quartz sur le total d'oxyde  $SiO_2$  dans la CVLFC

- Dans le cas de A, afin de tenir compte des résultats de la littérature et des observations expérimentales, il est supposé que la moitié de A présent va former de la Stratlingite et que l'autre moitié est relâchée dans le milieu pour former des phases AFm, AFt et hydrogrenat. La quantité de A restante et entrant dans la composition de la Stratlingite impose une quantité de C, S et H correspondante pour respecter la stœchiométrie de la Stratlingite.
- Le S (oxyde initial non quartz) restant après ces étapes est supposé entrer en intégralité dans le C-S-H pouzzolanique.
- Le  $\bar{S}$  initial part dans le milieu suivant les équations décrites pour le modèle modifié et va ainsi former les différentes phases AFt et AFm.
- Le K initial part également dans le milieu suivant les équations décrites pour le modèle modifié.

Le Tableau 30 présente la composition molaire calculée pour la phase hydrate de la CVLFC.

	<b>S</b>	<b>A</b>	<b>F</b>	<b>C</b>	<b>K</b>	<b>M</b>	<b><u>S</u></b>	<b>H</b>
<b>CVLFC hydratée</b>	20.27	2.72	0.91	13.42	0	1.51		50

*Tableau 30 Composition molaire de la phase hydrate de la CVLFC*

Comme dans le cas du laitier H.F., la masse volumique de la phase hydrate « indifférenciée » est supposée être la somme pondérée des masses volumiques des différentes phases qui la composent. Une masse volumique de 2.09 g/cm<sup>3</sup> est ainsi obtenue. Comme dans le cas du laitier, cette valeur est cohérente avec celle des C-S-H. Les données utilisées pour le calcul de masse volumique sont présentées dans le Tableau 31.

Phase	Masse vol.	Masse mol.	Dans 1 mole d'hydrate		
			Molarité (en mol)	Masse (en g)	Volume (en cm <sup>3</sup> )
Périclase	3.78	40.30	1.51	60.91	16.11
Hématite	5.30	159.69	0.91	145.32	27.42
C-S-H (I) (C/S = 1.1)	1.88	205.79	7.26	1494.06	793.03
Stratlingite	1.94	418.32	2.72	1136.35	585.75
Quartz	2.62	60.08	10.29	618.29	235.99
Total hydrate	2.09	3549.13	1.00	3549.13	1698.38

Tableau 31 Composantes du calcul de la masse volumique de la phase hydrate pour l'ajout CVLFC

### 2.3.2.1.3.2.2 Calibration de la réactivité des ajouts

Une fois que les compositions des phases indifférenciées anhydres et hydrates relatives aux ajouts ont été calibrées pour le VCCTL, il faut définir une réactivité associée à chaque ajout. Cette réactivité est associée à la phase indifférenciée anhydre de l'ajout. Au niveau de l'implémentation du VCCTL, cette réactivité est matérialisée par un coefficient de probabilité de dissolution associé à cette phase. Ceci est identique à ce qui est implémenté pour chacune des autres phases du VCCTL. Pratiquement, la réactivité fixée pour l'ajout va donc correspondre à une quantité donnée d'ajout qui réagit à chaque cycle.

Pour calibrer cette réactivité, une méthode indirecte utilisant l'effet pouzzolanique de l'ajout est utilisée. La méthode consiste en effet à mesurer les différences de quantité de Portlandite présentes entre la pâte de ciment CEM I et les pâtes de ciment contenant de l'ajout en substitution. Dans le cas d'un ajout non pouzzolanique, une autre méthode devrait être envisagée. Auparavant, un certain nombre de précisions concernant la méthode choisie pour la calibration de la réactivité doivent être fournies :

- La grandeur mesurée dans les pâtes de ciment est la fraction massique de Portlandite par rapport au matériau anhydre de façon identique à ce qui a été fait pour le CEM I. La pâte de ciment analysée par ATG n'est pas préalablement séchée et il est impossible de différencier les pertes d'eau libre des premières pertes d'eau de l'hydrate. le matériau anhydre est donc la référence à laquelle on se rapporte ; état que l'on suppose atteint à 1000°C.
- La réactivité est calibrée expérimentalement avec un seul pourcentage d'ajout. Ceci

constitue une simplification compte tenu du fait que la littérature montre que la réactivité varie en fonction du pourcentage d'ajout inclus dans le mélange [96, 97]. Néanmoins, cette simplification s'inscrit dans la logique de la méthode qui doit être la plus simple possible et minimiser le recours à l'expérimental. Ainsi un pourcentage d'ajout médian sera choisi ; dans notre cas 20%. Même si l'évolution de la réactivité ne varie pas de façon linéaire avec le pourcentage d'ajout introduit, en choisissant une valeur médiane du domaine balayé, nous essayons de limiter l'erreur due à l'approximation.

- La méthode de calibration présente deux limitations :
  - Elle est indirecte,
  - Elle ne fonctionne que pour des ajouts pouzzolaniques.

Néanmoins, son utilisation est tout à fait pertinente car il est en effet difficile d'accéder à la réactivité d'un ajout au sein de la pâte de ciment :

- Une mesure externe de la réactivité dans un milieu différent de celui de la pâte de ciment fournira des résultats qui ne seront pas forcément transposables à cette dernière.
- La mesure directe de la réactivité de l'ajout au sein de la pâte de ciment nécessite le recours à des techniques dont la mise en œuvre peut s'avérer ardue ou dont les résultats peuvent se trouver entachés d'une incertitude importante.

Les exemples qui peuvent être cités sont :

- La dissolution sélective,
  - La reconnaissance d'image associée à des observations MEB. Cette dernière technique peut être envisagée pour un ajout comme le laitier car les grains sont bien visibles au sein de la pâte de ciment. En revanche, nos observations MEB montrent qu'il est beaucoup plus difficile d'identifier les grains de CVLFC au sein de la pâte de ciment en raison de leur morphologie.
- La calibration repose sur une technique « heuristique » destinée à tester plusieurs réactivités et retenir celle qui entraînera la meilleure corrélation entre les résultats de simulation et ceux expérimentaux pour l'évolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre.

#### **2.3.2.1.3.2.3 Résultats sur l'évolution de la Portlandite pour l'hydratation**

### **Résultats expérimentaux**

Le Tableau 32 et la Figure 73 présentent les fractions massiques pour les mélanges à 20% d'ajout aux différentes échéances ainsi que les mêmes fractions pour le CEM I et ce dernier à 80% pour simuler un simple effet de dilution que l'on pourra comparer à l'effet pouzzolanique d'un ajout. Les valeurs des fractions massiques de Portlandite par rapport à l'anhydre obtenues pour le CEM I sont cohérentes avec les données qui peuvent être trouvées dans la littérature. C. Girodet trouve des fractions massiques de Portlandite par rapport à l'anhydre comprises entre 26.7 et 27.4 % pour différents CEM I 52.5 pour une hydratation de 28 jours [104].

<b>Echéance (en jours)</b>	<b>Fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre (en %)</b>			
	<b>CEM I</b>	<b>80 % CEM I</b>	<b>Mélange 20 % de CVLFC</b>	<b>Mélange 20 % de laitier H.F.</b>
2	19.54	15.63	14.959	16.315
7	24.57	19.66	18.461	20.124
14	25.31	20.25	19.160	21.984
28	27.61	22.09	19.274	23.368
56	28.65	22.92	19.426	23.561
435	29.78	23.82	19.324	23.171

*Tableau 32 Résultats expérimentaux ; Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre dans la pâte de ciment pour différentes échéances ; mélanges contenant 20% d'ajout et CEM I et 80% de la valeur du CEM I (calculée) ; Conditions de cure saturées*



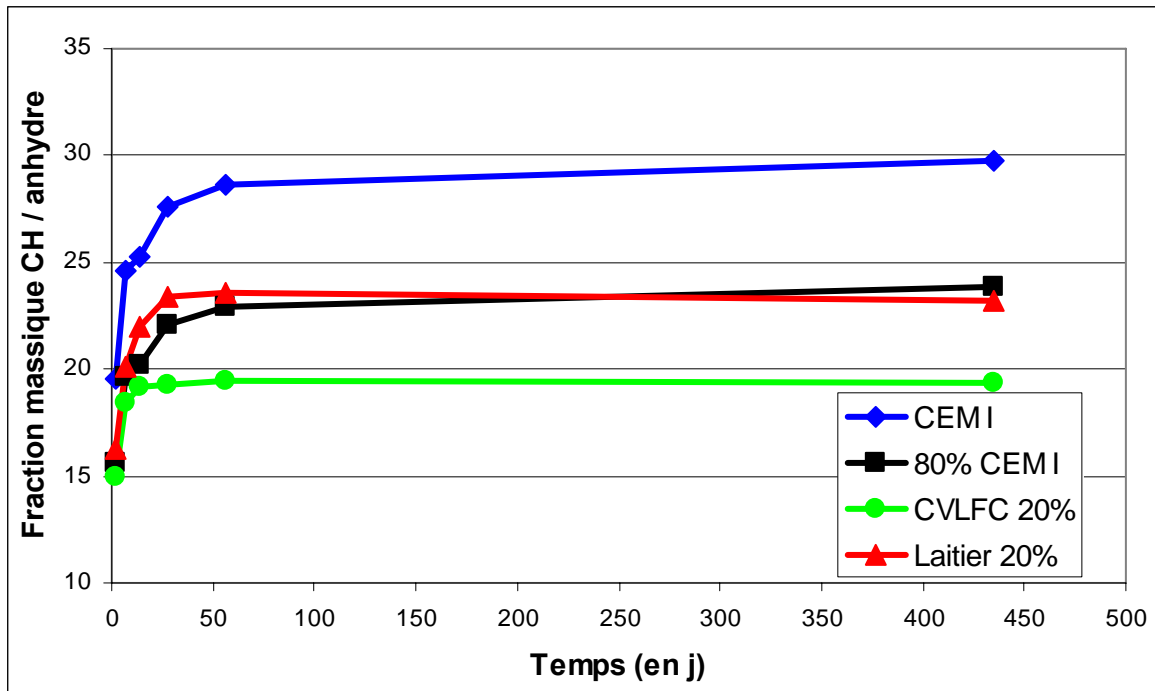


Figure 73 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre dans la pâte de ciment pour différentes échéances ; mélanges contenant 20% d'ajout, CEM I (résultats expérimentaux) et 80% de la valeur du CEM I (calculée) ; Conditions de cure saturées

L'allure des courbes d'évolution de Portlandite pour les trois mélanges est sensiblement la même. La quantité de Portlandite monte rapidement dans les premiers jours puis très lentement ou stagne ensuite. Il y a cependant une légère diminution à long terme avec le laitier H.F. Toutefois, dans le cas du mélange contenant 20 % de CVLFC, une stagnation très rapide de la courbe est observée après la croissance rapide. Cette stagnation intervient dès 14 jours aux environs de 19.2 %. Dans le cas du mélange contenant 20 % de laitier H.F., il y a une croissance jusqu'à 28 jours à plus de 23.3 % pour la fraction de Portlandite puis une légère décroissance au-delà. Enfin, pour le CEM I, la croissance reste significative jusqu'à 56 jours puis devient modérée au-delà. Au niveau des valeurs atteintes pour les fractions de Portlandite par rapport à l'anhydre, le mélange à 20 % de laitier présente des valeurs plus importantes (23.37 % maximum) que le mélange à 20 % de CVLFC (19.32 % maximum). Ces observations permettent de tirer certaines conclusions. Les valeurs maximales atteintes pour les fractions massiques de Portlandite dans les deux mélanges montrent que la réaction pouzzolanique initiale de la CVLFC est plus intense que celle du laitier. En effet, la courbe d'évolution se stabilise rapidement pour le mélange à 20 % de CVLFC. Dans le cas du laitier, il n'y a pas de stabilisation mais une décroissance à long terme qui montre une action pouzzolanique retardée par rapport à celle de la CVLFC.

Afin d'essayer de quantifier l'effet pouzzolanique de chaque ajout, on considère l'évolution du rapport entre, d'une part, la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans le mélange à 20 % d'ajout et, d'autre part, 80 % de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans le CEM I. Ceci permet donc d'estimer l'effet de l'ajout par rapport à un simple effet de dilution. Les résultats sont présentés dans le Tableau 33 et la Figure 74.

Echéance (en jours)	Rapport : (Fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre (en %) dans le mélange à 20 % d'ajout) sur 80 % de (Fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre (en %) dans le CEM I)	
	Mélange 20 % de CVLFC	Mélange 20 % de laitier H.F.
2	0.96	1.04
7	0.94	1.02
14	0.95	1.09
28	0.87	1.06
56	0.85	1.03
435	0.81	0.97

*Tableau 33 Evolution du rapport de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans le mélange à 20% d'ajout sur 80% de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans la pâte de ciment CEM I pour différentes échéances*

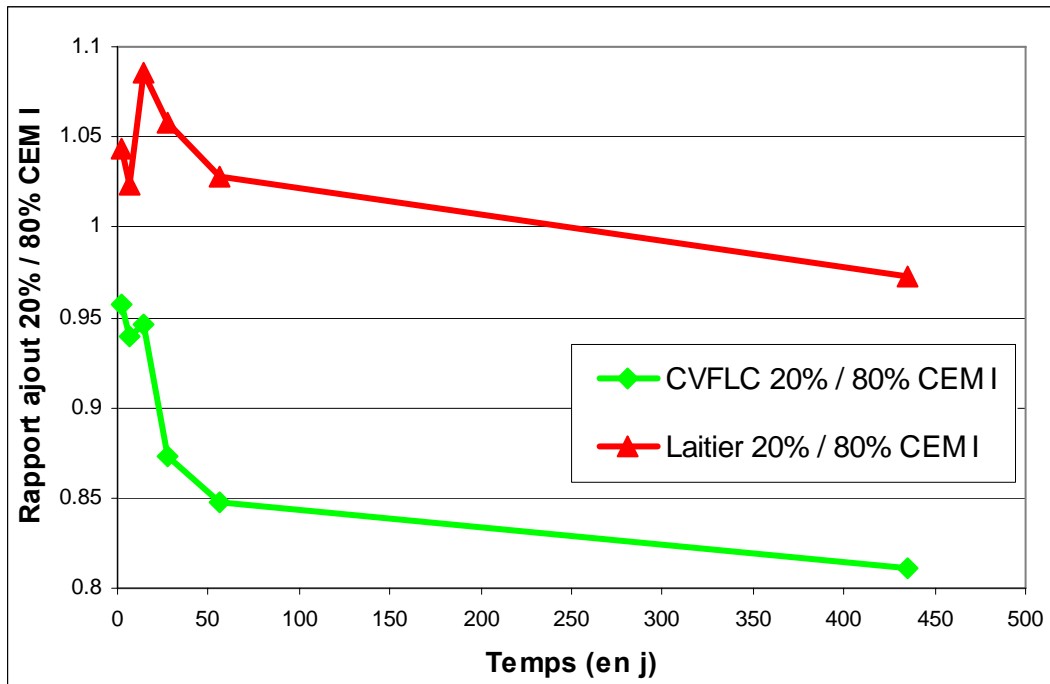


Figure 74 Evolution du rapport de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans le mélange à 20% d'ajout sur 80% de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans la pâte de ciment CEM I pour différentes échéances

Pour le mélange à 20 % de laitier, le rapport reste légèrement supérieur à 1 sauf aux temps longs. Pour le mélange à 20 % de CVLFC, en revanche, ce rapport se situe toujours en dessous de 1 en atteignant une valeur significativement inférieure de 0.81. Ceci traduit l'action pouzzolanique marquée et rapide des CVLFC par rapport à un simple effet de dilution.

Par ailleurs, la réaction pouzzolanique du laitier n'apparaît pas avant les longues échéances. Ces observations doivent être relativisées car elles ne reflètent pas la réalité physique d'un effet de dilution. En effet, dans un mélange réel de ciment qui comporterait 20 % d'un ajout totalement inerte et du CEM I, les quantités de Portlandite produites ne seraient pas exactement 20 % inférieures à ce que l'on observe avec un ciment composé uniquement de CEM I.

### Comparaison avec le modèle

#### Mélange à 20 % de CVLFC

Les résultats obtenus après calibration du VCCTL sont tracés comparativement aux résultats expérimentaux de la fraction massique de Portlandite par rapport au matériau

anhydre en fonction du temps d'hydratation (Figure 75). Lors des simulations du VCCTL, la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre est calculée en supposant que l'anhydre est le ciment présent à l'instant  $t_0$  de l'hydratation.

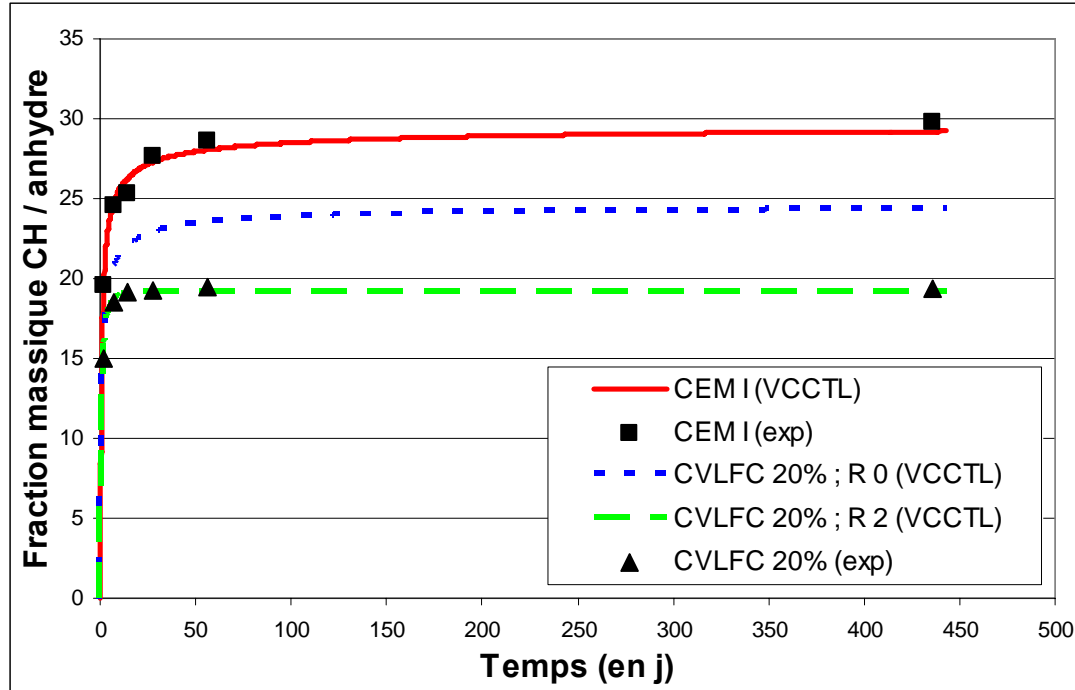


Figure 75 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre en fonction du temps pour le CEM I et le mélange contenant 20% de CVLFC ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour le mélange à 20% de CVLFC, les résultats des simulations effectuées avec deux valeurs de réactivité sont représentés

Deux réactivités (R) ont été testées pour la CVLFC :  $R = 0$  pour simuler un effet de dilution seul, et  $R = 2$  qui donne le meilleur calage avec les résultats expérimentaux. La simulation numérique effectuée avec une réactivité de 2 pour la CVLFC reproduit bien l'évolution expérimentale. Afin de mieux visualiser la validité du modèle pour la réactivité choisie, le Tableau 34 présente, pour le mélange à 20 % de CVLFC, les résultats expérimentaux et numériques ainsi que les valeurs des écarts associés pour les fractions massiques de Portlandite (par rapport au matériau anhydre) à différentes échéances.

Echéance (en jours)	Fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre (en %)		Ecart entre résultats expérimentaux et numériques (en %)
	Mélange à 20 % de CVLFC (Expérimental)	Mélange à 20 % de CVLFC (VCCTL ; R = 2)	Mélange à 20 % de CVLFC
2	14.96	15.79	5.54
7	18.46	18.68	1.19
14	19.16	19.09	0.39
28	19.27	19.12	0.79
56	19.43	19.15	1.43
435	19.32	19.18	0.76

*Tableau 34 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre dans la pâte de ciment issue du mélange à 20 % de CVLFC pour différentes échéances ; Réactivité choisie pour le modèle égale à 2*

L'écart entre les valeurs expérimentales et numériques reste inférieur à 2 % sauf pour la première échéance où il dépasse légèrement les 5 %. Le modèle de prise en compte des ajouts qui a été implémenté sur le VCCTL semble donc bien adapté au cas de la CVLFC.

D'autre part les résultats des simulations pour les mélanges contenant la CVLFC avec les deux réactivités (0 et 2) montrent bien l'effet pouzzolanique de l'ajout par rapport à un simple effet de dilution. Ceci est facilement visualisé par l'évolution du rapport entre, d'une part, la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre pour le mélange contenant 20 % d'ajout et, d'autre part, 80 % de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre pour le CEM I (Figure 76). Les résultats de la simulation sont donc satisfaisants.

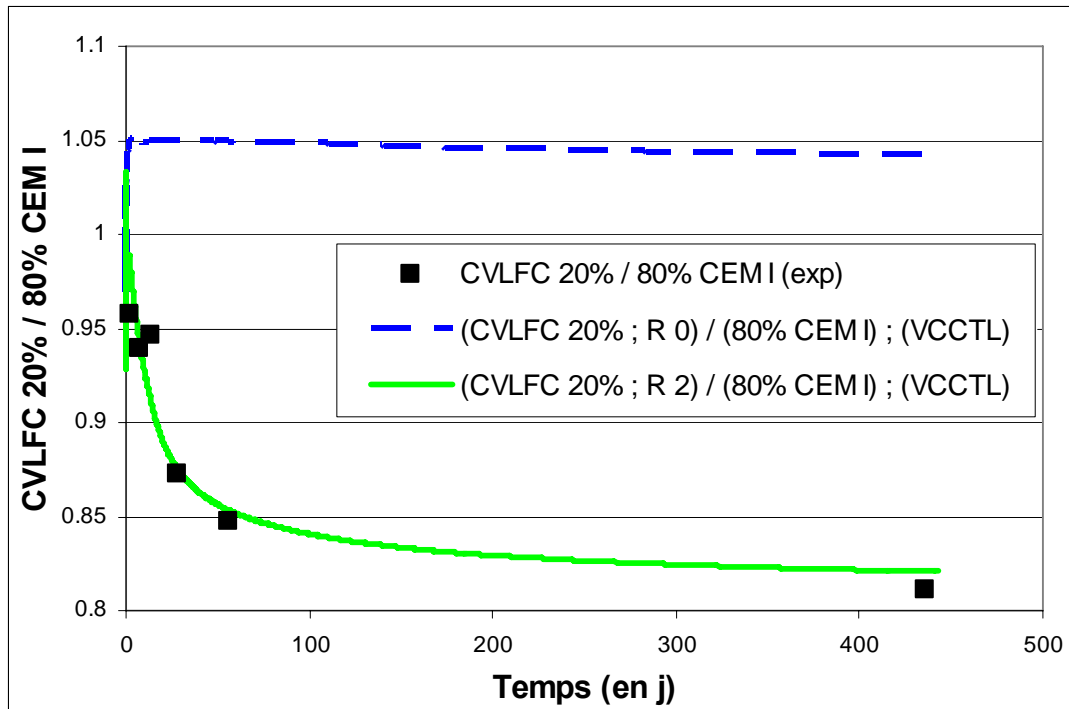
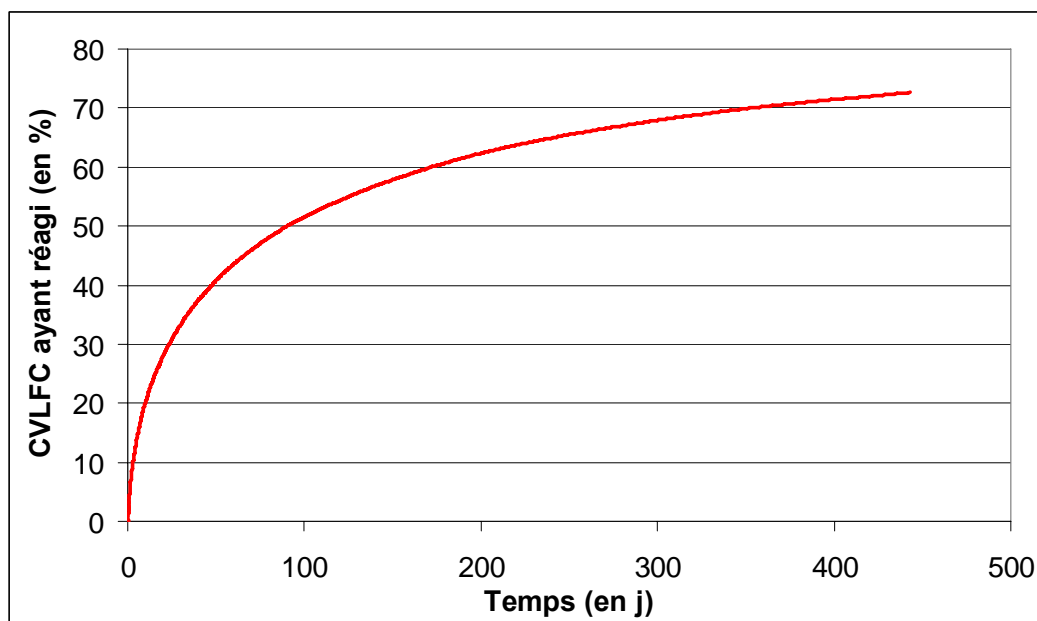


Figure 76 Evolution du rapport de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans le mélange à 20% d'ajout sur 80% de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans la pâte de ciment CEM I en fonction du temps ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour le mélange à 20% de CVLFC, les résultats des simulations effectuées avec deux valeurs de réactivité sont représentés

La Figure 77 montre l'évolution du pourcentage de CVLFC qui a réagi pour la simulation effectuée avec le mélange à 20 % de CVLFC et une réactivité de 2. On voit que la CVLFC réagit très vite en début d'hydratation (< 25 jours) puis moins rapidement ensuite. La courbe tend vers une asymptote à 80 %. Aux longs temps d'hydratation, on passe dans un régime diffusif. Le modèle n'implémentant pas pour l'instant un tel régime (uniquement dissolution et précipitation), l'ajout ne peut donc pas réagir en totalité. Ainsi les hypothèses de l'étape 1 consistant à considérer une réactivité limitée de l'ajout sont justifiées.



*Figure 77 Evolution du pourcentage de CVLFC qui a réagi pour la simulation effectuée sur le mélange à 20 % de CVLFC avec une réactivité de 2*

**Simulations pour les différents pourcentages de CVLFC**

En gardant la même réactivité pour la CVLFC que celle fixée pour le mélange à 20 %, des simulations d'hydratation ont été faites sur les différentes microstructures correspondant aux différents pourcentages retenus pour l'étude (Figure 78).

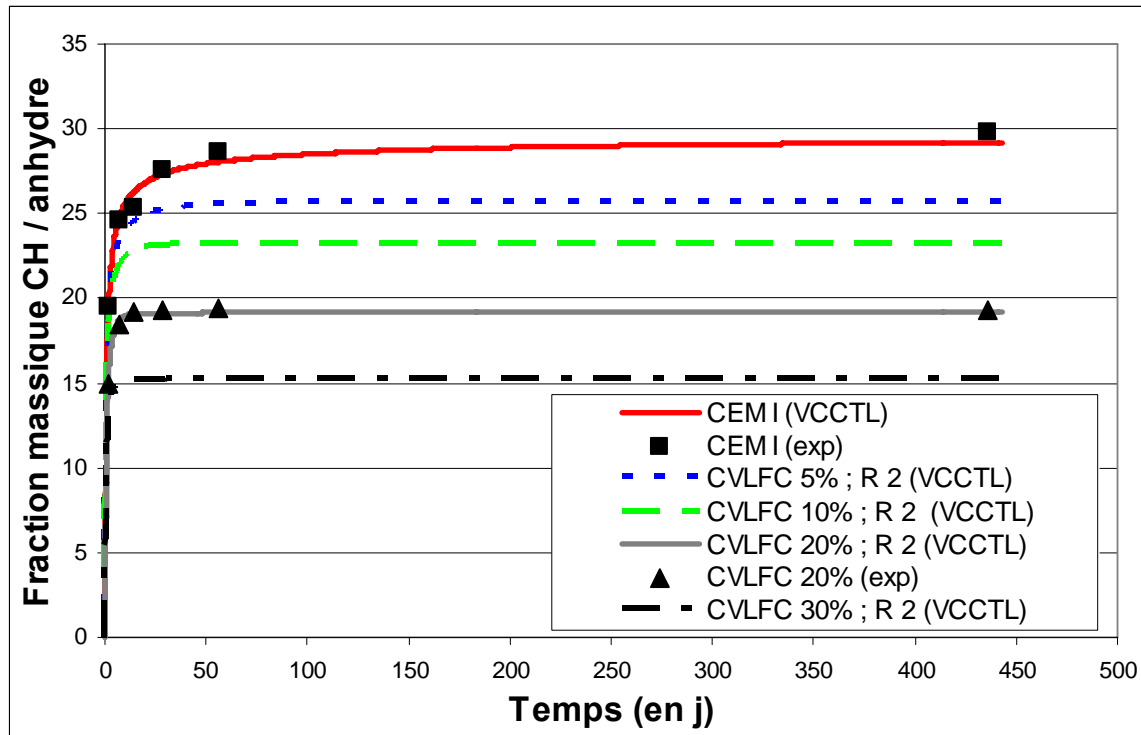


Figure 78 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre en fonction du temps pour le CEM I et les mélanges contenant de la CVLFC ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour les résultats numériques une réactivité de 2 est choisie pour la CVLFC

Les mêmes allures d'évolution pour les courbes associées aux mélanges à différents pourcentages de CVLFC sont observées. Le modèle présente une bonne cohérence pour les quantités de Portlandite formées. En effet, pour tous les pourcentages des divers mélanges contenant de la CVLFC, les quantités de Portlandite formées sont inférieures à celle du CEM I. D'autre part, la quantité de Portlandite formée décroît avec l'augmentation du pourcentage de CVLFC dans le mélange.

**Mélange à 20 % de laitier H.F.**

Les évolutions de la fraction de Portlandite par rapport au matériau anhydre issues des simulations effectuées avec le modèle modifié du VCCTL sont présentées avec deux



réactivités pour le laitier H.F (Figure 79). D'une part une réactivité fixée à 0.7 pour fitter les expériences et d'autre part une réactivité fixée à 0 pour simuler l'effet de dilution. Contrairement au cas de la CVLFC, la corrélation entre la simulation pour le mélange contenant 20 % de laitier H.F. et les résultats expérimentaux n'est pas bonne. En effet, l'allure de la courbe pour les résultats expérimentaux montre une augmentation rapide jusqu'à 28 jours, puis une stagnation et enfin une légère décroissance. Tandis que par simulation, le même comportement qu'avec les mélanges contenant de la CVLFC est observé : une croissance rapide puis une stagnation de la quantité de Portlandite au-delà. Ceci se retrouve dans les valeurs des écarts entre les valeurs expérimentales et numériques (Tableau 35) pour les deux réactivités. L'écart entre les valeurs expérimentales et numériques reste inférieur à 5 % pour les deux réactivités à toutes les échéances. Cette faible valeur d'écart obtenue pour une réactivité de 0 rend difficile l'évaluation du modèle avec une autre réactivité. La réactivité choisie de 0.7 fournit cependant la meilleure corrélation à court et très long terme.

Ces résultats montrent que le modèle actuel implémenté dans le VCCTL pour la prise en compte des ajouts n'est pas optimal pour des ajouts comme le laitier H.F. qui n'ont pas une réactivité constante durant l'hydratation. Le principe d'une réactivité unique et constante pour l'ajout implémenté dans le modèle n'est donc pas parfaitement adapté au laitier H.F. alors qu'il fournissait de bons résultats pour l'ajout CVLFC qui possède un effet pouzzolanique ayant une cinétique plus rapide.

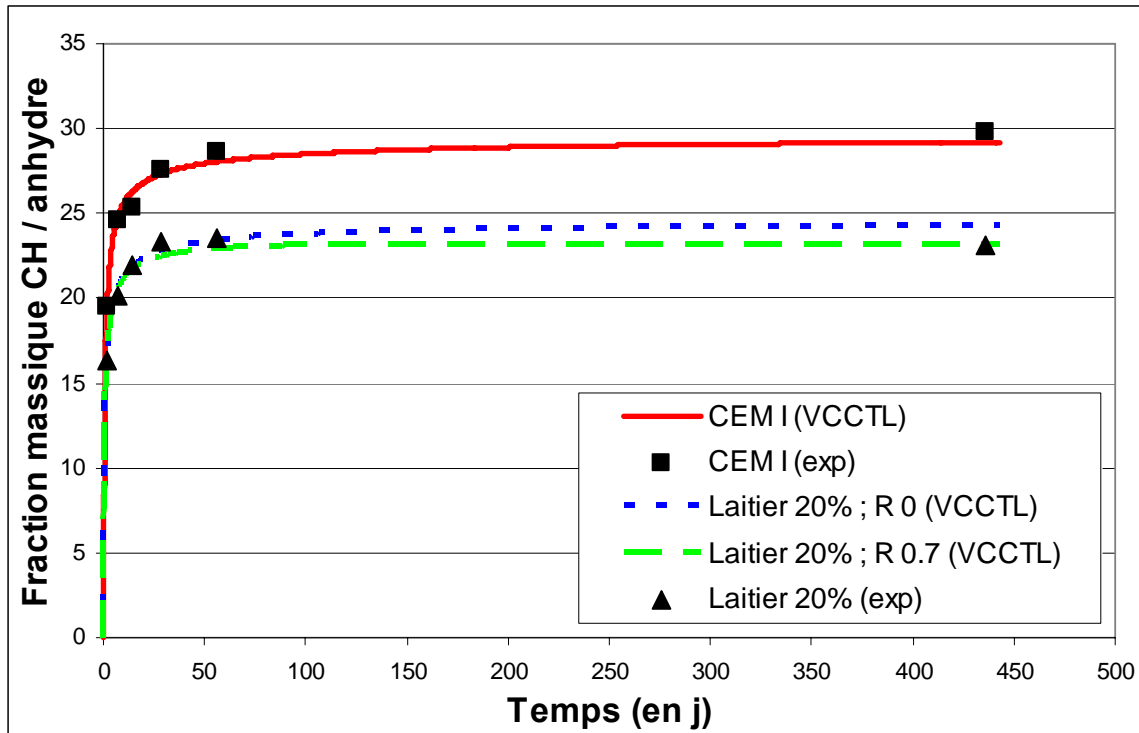


Figure 79 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre en fonction du temps pour le CEM I et le mélange contenant 20% de laitier H.F. ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour le mélange à 20% de laitier H.F., les résultats des simulations effectuées avec deux valeurs de réactivité sont représentés

Echéance (en jours)	Fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre (en %)			Ecart entre résultats expérimentaux et numériques (en %)	
	Mélange à 20 % de laitier H.F. (Expérimental)	Mélange à 20 % de laitier H.F. (VCCTL ; R = 0)	Mélange à 20 % de laitier H.F. (VCCTL ; R = 0.7)	Mélange à 20 % de laitier H.F. (VCCTL ; R = 0)	Mélange à 20 % de CVLFC (VCCTL ; R = 0.7)
2	16.32	16.70	16.61	2.35	1.80
7	20.12	20.56	20.42	2.25	1.48
14	21.98	21.86	21.62	0.59	1.63
28	23.37	22.78	22.44	2.52	3.99
56	23.56	23.41	22.91	0.64	2.78
435	23.17	24.27	23.16	4.73	0.07

Tableau 35 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre dans la pâte de ciment issue du mélange à 20 % de CVLFC pour différentes échéances ; Réactivité choisie pour le modèle égale à 2

Ces différences sont encore plus visibles en représentant l'évolution du rapport entre, d'une part, la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre pour le mélange contenant 20 % d'ajout et, d'autre part, 80 % de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre pour le CEM I (Figure 80).

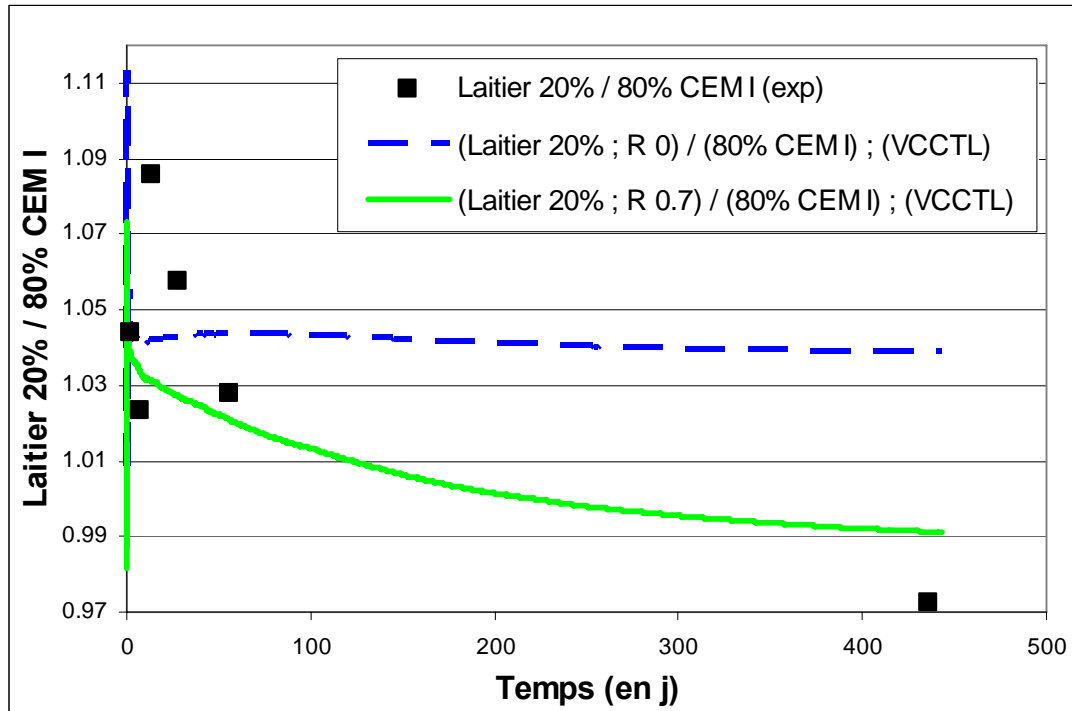


Figure 80 Evolution du rapport de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans le mélange à 20% d'ajout sur 80% de la fraction massique de Portlandite (par rapport à l'anhydre) dans la pâte de ciment CEM I en fonction du temps ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour le mélange à 20% de laitier H.F., les résultats des simulations effectuées avec deux valeurs de réactivité sont représentés

La Figure 81 montre l'évolution du pourcentage de laitier H.F. qui a réagi en fonction du temps d'hydratation pour une simulation effectuée sur le mélange à 20 % de laitier avec une réactivité de 0.7. Le laitier réagit beaucoup moins rapidement que la CVLFC. Le pourcentage total ayant réagi (46 % environ) est bien inférieur à celui de la CVLFC (73 % environ). La courbe ne tend pas vers une asymptote. Sur la durée de simulation, le régime diffusif n'est pas atteint. A des temps d'hydratation plus importants, le même phénomène pourrait être observé. En rapprochant ces résultats de ce qui a été fait dans l'étape 1 avec la prise en compte d'une réactivité limitée de l'ajout, on confirme les hypothèses qui avaient été faites avec une faible réactivité du laitier et une réactivité plus importante de la CVLFC.

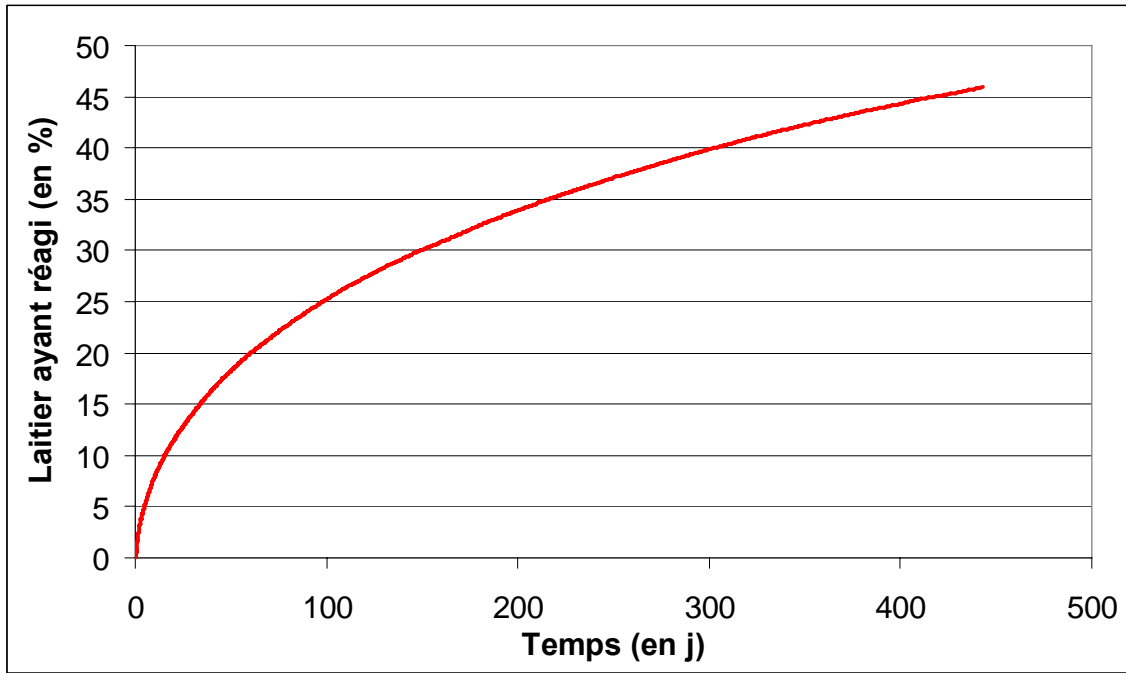


Figure 81 Evolution du pourcentage de laitier qui a réagi pour la simulation effectuée sur le mélange à 20 % de laitier avec une réactivité de 0.7

#### **Simulations pour les différents pourcentages de laitier H.F.**

En gardant la même réactivité pour le laitier H.F. que celle fixée pour le mélange à 20 %, des simulations d'hydratation ont été faites sur les différentes microstructures correspondant aux différents pourcentages retenus pour l'étude (Figure 82). Les courbes associées aux mélanges à différents pourcentages de laitier H.F présentent les mêmes allures d'évolution.

Le modèle montre une bonne cohérence pour les quantités de Portlandite formées. En effet, pour tous les pourcentages des divers mélanges contenant du laitier H.F., les quantités de Portlandite formées sont inférieures à celle du CEM I. D'autre part, il est observé que la quantité de Portlandite formée décroît avec l'augmentation du pourcentage de laitier H.F. dans le mélange.

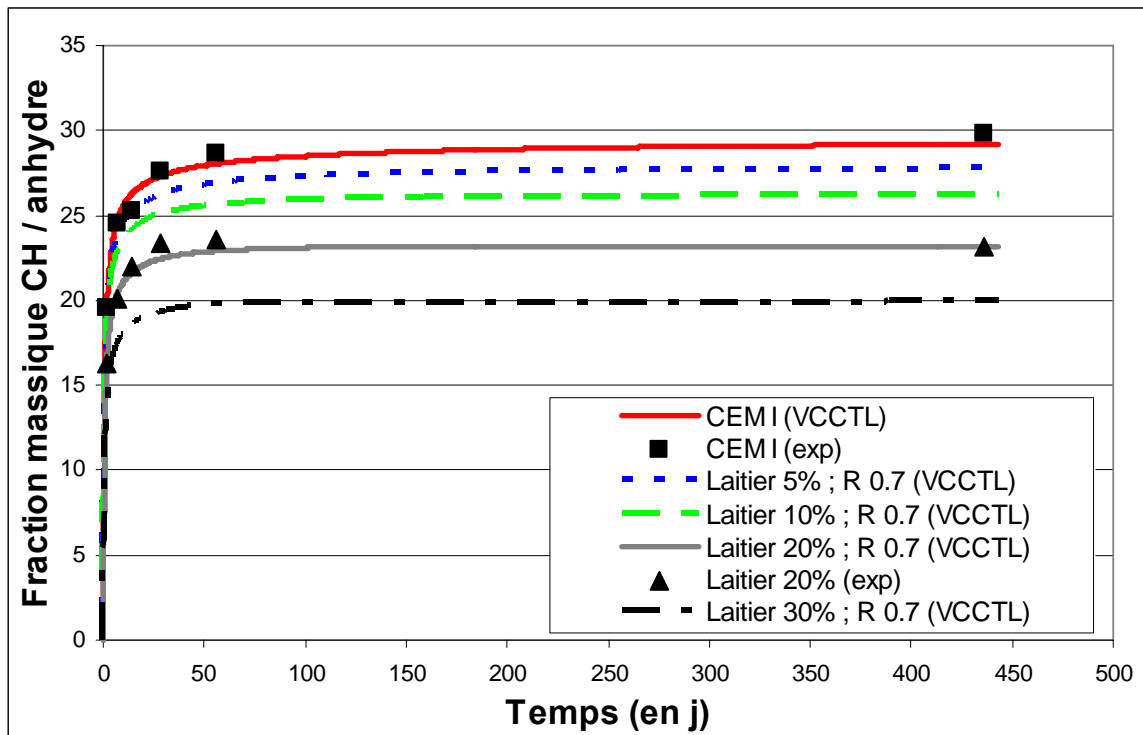


Figure 82 Evolution de la fraction massique de Portlandite par rapport à l'anhydre en fonction du temps pour le CEM I et les mélanges contenant du laitier H.F. ; Résultats expérimentaux et numériques ; Pour les résultats numériques une réactivité de 0.7 est choisie pour le laitier H.F.

### 2.3.2.2 Pertinence de la simulation

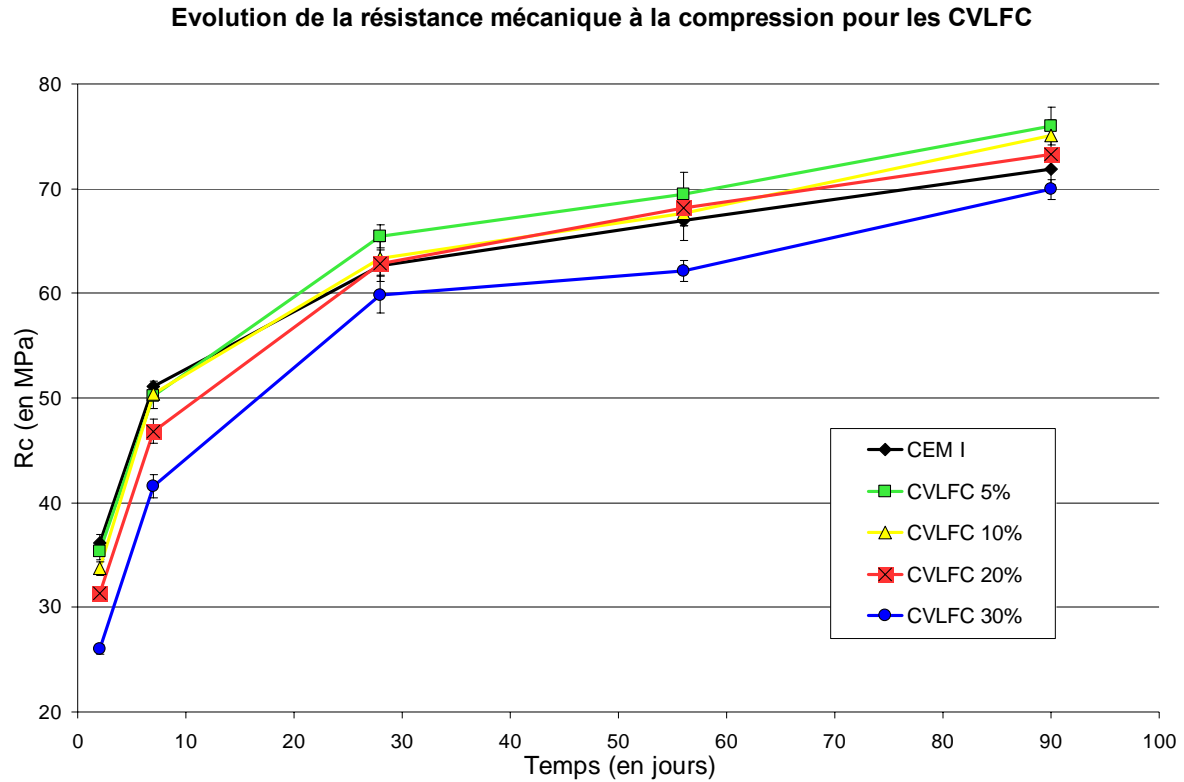
#### 2.3.2.2.1 Résistances mécaniques à la compression sur mortier

##### 2.3.2.2.1.1 Résultats expérimentaux

Le Tableau 36 et, la Figure 83 et la Figure 84 présentent les résistances mécaniques à la compression obtenues expérimentalement sur des mortiers à différentes échéances ainsi que les écarts types associés à chaque valeur.

	2 j		7 j		28 j		56 j		90 j	
	Rc (MPa)	E. T.	Rc (MPa)	E. T.	Rc (MPa)	E. T.	Rc (MPa)	E. T.	Rc (MPa)	E. T.
<b>CEM I</b>	36.2	0.7	51.1	0.5	62.6	1.5	66.9	1.8	71.9	1.5
<b>CVLFC 5 %</b>	35.4	0.9	50.2	1.2	65.5	1.2	69.5	2.2	76.0	1.8
<b>CVLFC 10 %</b>	33.7	0.6	50.4	0.4	63.4	1.6	67.7	1.2	75.1	1.5
<b>CVLFC 20 %</b>	31.3	0.6	46.8	1.2	62.8	0.4	68.1	1.6	73.3	0.6
<b>CVLFC 30 %</b>	26.0	0.5	41.6	1.1	59.9	1.7	62.1	1.0	69.9	1.0
<b>Laitier 5 %</b>	32.4	0.6	49.1	1.1	64.3	1.3	70.3	3.4	73.3	1.7
<b>Laitier 10 %</b>	30.5	1.1	47.9	1.2	63.1	2.3	70.4	1.1	75.2	2.2
<b>Laitier 20 %</b>	26.3	0.5	43.1	0.8	65.7	1.1	73.4	1.4	76.0	2.1
<b>Laitier 30 %</b>	24.0	0.7	40.4	0.7	65.7	0.8	70.4	1.3	77.2	1.8

Tableau 36 Résistances mécaniques à la compression obtenues expérimentalement pour des mortiers à différentes échéances ; valeurs pour les différents mélanges de l'étude ; les écart-types associés à chaque résultat sont représentés (E.T. = écart-type)



*Figure 83 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression obtenues expérimentalement pour des mortiers ; valeurs pour les différents mélanges contenant de la CVLFC et le CEM I ; les écart-types associés à chaque résultat sont représentés*

Les CVLFC apportent une amélioration des résistances mécaniques à la compression à partir de 28 jours pour une quantité d'ajout inférieure à 20 % (Figure 83). Toutefois, l'amélioration observée décroît avec des pourcentages de CVLFC supérieurs et passe donc par un optimum.

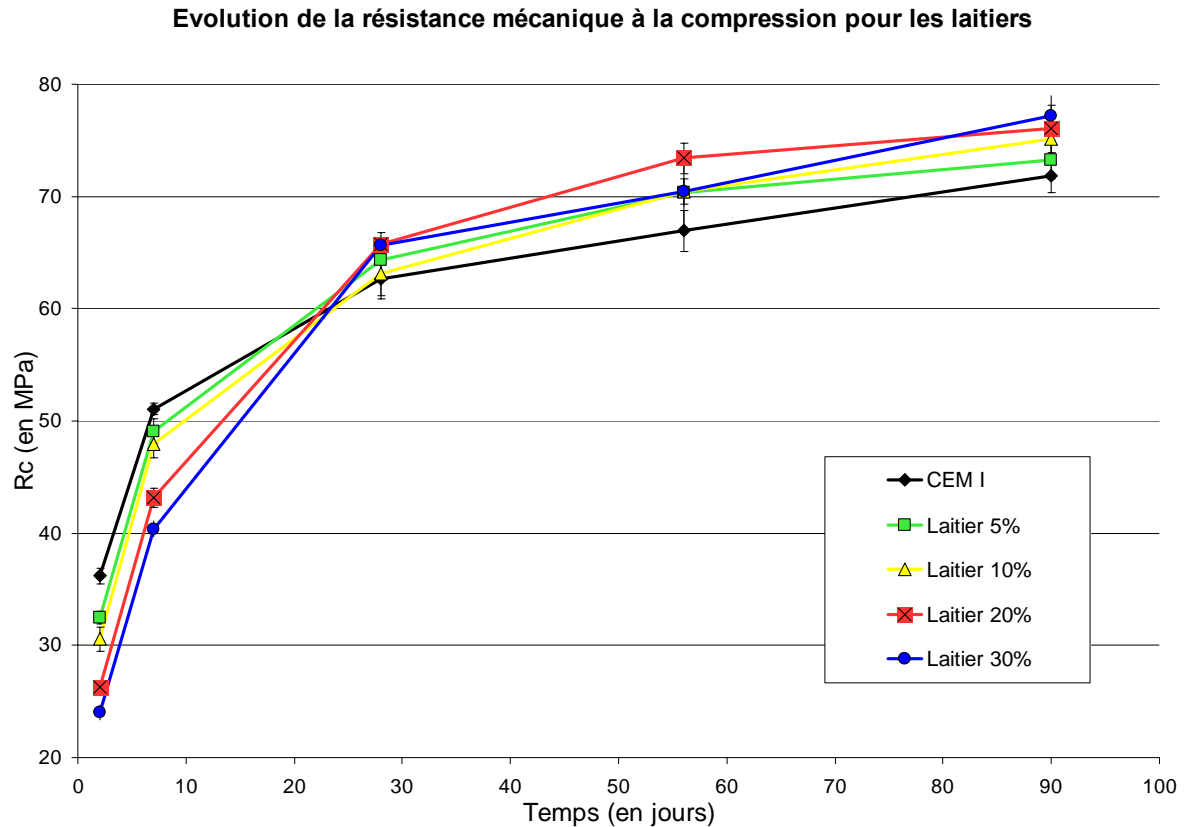


Figure 84 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression obtenues expérimentalement pour des mortiers ; valeurs pour les différents mélanges contenant du laitier H.F. et le CEM I ; les écart-types associés à chaque résultat sont représentés

L'ajout laitier apporte une amélioration des propriétés mécaniques par rapport au CEM I à partir de 28 jours et ceci quel que soit le pourcentage de substitution (Figure 84). Contrairement à ce qui est observé pour la CVLFC, cette amélioration est croissante avec l'augmentation de la quantité de laitier substituée. Par contre, avant 28 jours, l'effet inverse est observé.

#### 2.3.2.2.1.2 Calibrage pour les résultats de simulation

Dans la première partie, il est indiqué que la relation empirique utilisée par le VCCTL pour calculer l'évolution des résistances mécaniques à la compression nécessitait une calibration. Les résultats de la calibration pour les valeurs de  $\sigma_A$  obtenues pour les divers mélanges sont présentées dans le Tableau 37.



	28 j		
	Rc (en MPa)	E. T.	$\sigma_A$ (en MPa)
CEM I	62.6	1.5	143.8
CVLFC 5 %	65.5	1.2	157.1
CVLFC 10 %	63.4	1.6	156.8
CVLFC 20 %	62.8	0.4	172.6
CVLFC 30 %	59.9	1.7	187.9
Laitier 5 %	64.3	1.3	155.9
Laitier 10 %	63.1	2.3	160.6
Laitier 20 %	65.7	1.1	193.1
Laitier 30 %	65.7	0.8	236.8

Tableau 37 Résultats de la calibration du préfacteur  $\sigma_A$  pour les divers mélanges à l'aide des résultats expérimentaux de résistance mécanique à la compression de mortiers âgés de 28 jours

### 2.3.2.2.1.3 Résultats de la simulation des résistances mécaniques à la compression

#### 2.3.2.2.1.3.1 Pour l'ajout CVLFC

Le mélange contenant 20 % de CVLFC pour lequel nous disposons de résultats expérimentaux est tout d'abord considéré (Figure 85 et Tableau 45).

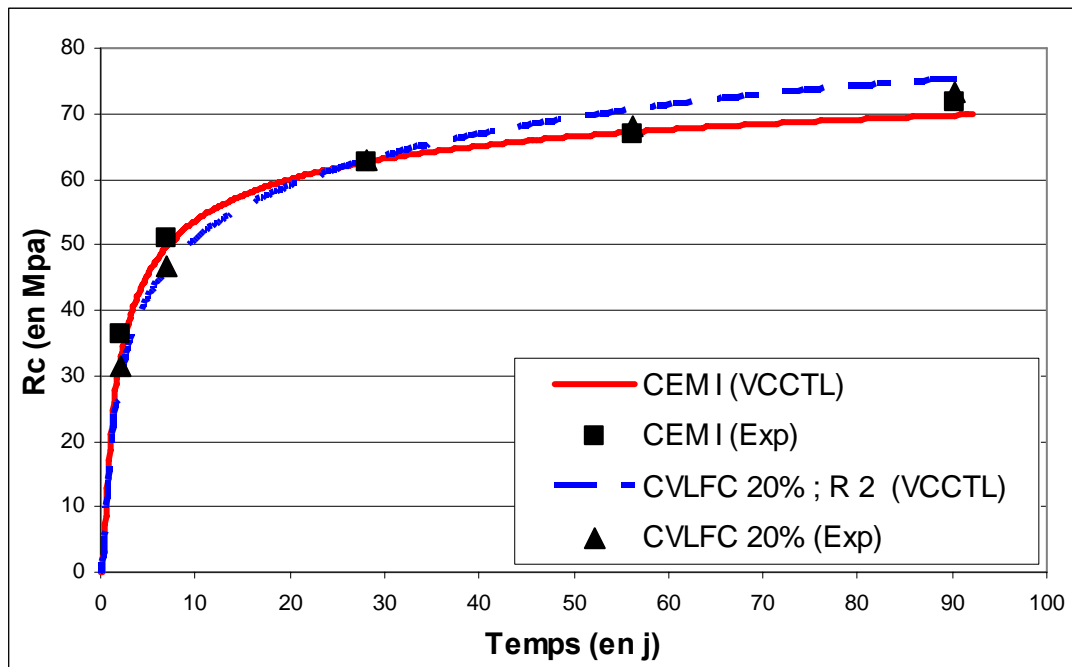


Figure 85 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et le mélange contenant 20% de CVLFC ; Résultats numériques et expérimentaux

Echéance (en jours)	Rc (en MPa)				Ecart entre résultats expérimentaux et numériques (en %)	
	CEM I (Expérimental)	CEM I (VCCTL)	CVLFC 20 % (Expérimental)	CVLFC 20 % (VCCTL ; R 2)	CEM I	CVLFC 20 %
2	36.2	32.2	31.3	28.3	11.2	9.7
7	51.1	49.7	46.8	46.3	2.7	1.1
28	62.6	62.6	62.8	62.8	0	0
56	66.9	67.2	68.1	70.6	0.4	3.6
90	71.9	69.7	73.3	75.2	2.9	2.6

*Tableau 38 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés des résistances mécaniques à la compression pour le CEM I et le mélange à 20 % de CVLFC à différentes échéances*

La corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux est acceptable. Les écarts obtenus sont comparables pour le CEM I et le mélange à 20 % de CVLFC et restent inférieurs à 5 % à part pour l'échéance à 2 jours. Cependant la corrélation est légèrement meilleure avec le CEM I. Le CEM I présente des résistances à la compression supérieures à celles du mélange à 20 % de CVLFC pour les échéances inférieures à 28 jours et c'est l'inverse au-delà de 28 jours. Les mêmes comportements relatifs sont retrouvés entre le mélange à 20 % de CVLFC et le CEM I avec les résultats expérimentaux et les résultats numériques.

Afin de mieux se rendre compte de l'intérêt du modèle, il faut analyser ce qui se passe pour les mélanges à différents pourcentages de CVLFC. Les résultats expérimentaux (Figure 86) et les résultats tirés des simulations numériques (Figure 87) sont représentés sur des graphes différents. Les écarts associés sont regroupés dans le Tableau 39.

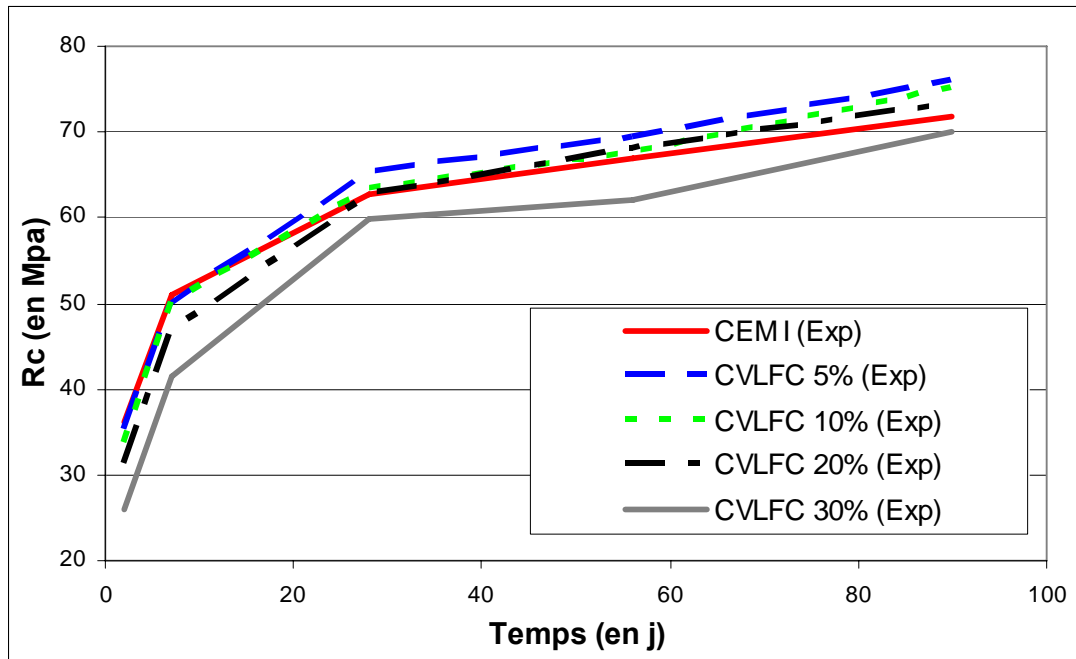


Figure 86 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et les mélanges contenant de la CVLFC ; Résultats expérimentaux

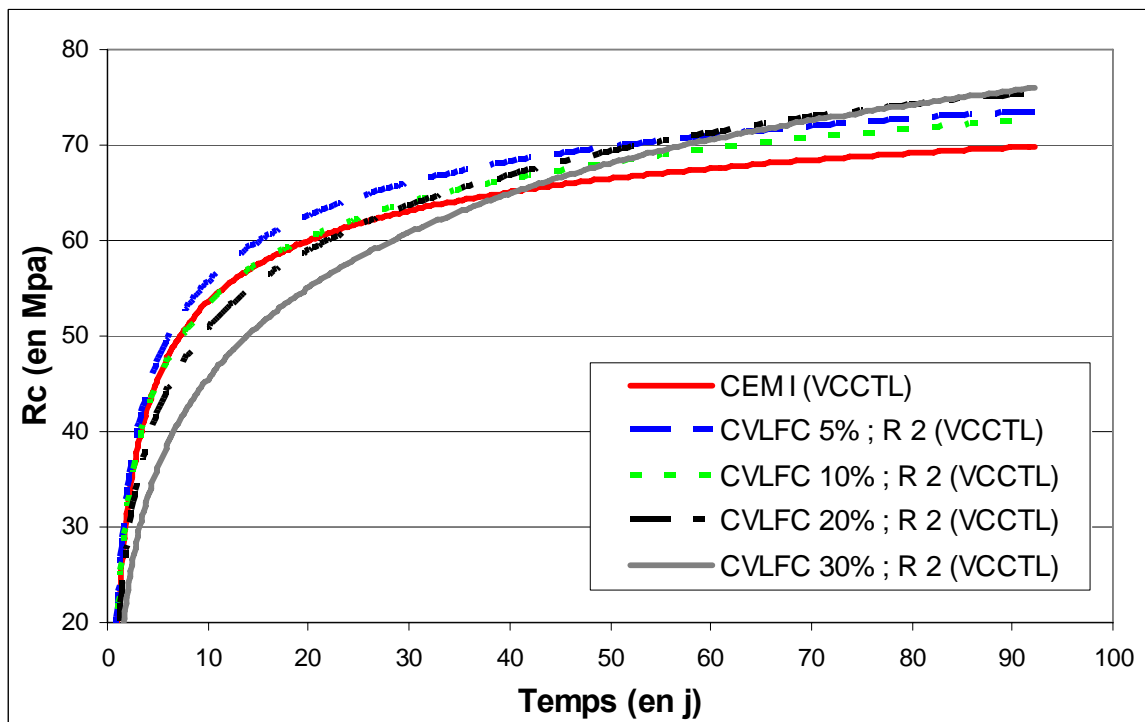


Figure 87 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et les mélanges contenant de la CVLFC ; Résultats numériques

Echéance (en jours)	Ecart entre résultats expérimentaux et numériques (en %)				
	CEM I	CVLFC 5 %	CVLFC 10 %	CVLFC 20 %	CVLFC 30 %
2	11.2	5.8	5.7	9.7	9.8
7	2.7	2.7	2.3	1.1	1.8
28	0	0	0	0	0
56	0.4	1.5	2.0	3.6	12.3
90	2.9	3.4	3.5	2.6	8.3

*Tableau 39 Ecarts entre les valeurs expérimentales et numériques obtenues pour les résistances mécaniques à la compression pour les différents mélanges contenant de la CVLFC et le CEM I à différentes échéances*

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats des simulations numériques sont les suivants.

1 - Pour les échéances courtes (< 40 jours) les résultats numériques sont en accord avec les résultats expérimentaux :

- La résistance mécanique décroît avec l'augmentation du pourcentage de CVLFC dans le mélange.
- Les mélanges à 20 et 30 % de CVLFC ont des résistances mécaniques inférieures à celle du CEM I
- Les mélanges à 5 et 10 % de CVLFC ont des résistances mécaniques supérieures à celle du CEM I.

2 - Pour les échéances plus longues, certains résultats numériques diffèrent des résultats expérimentaux :

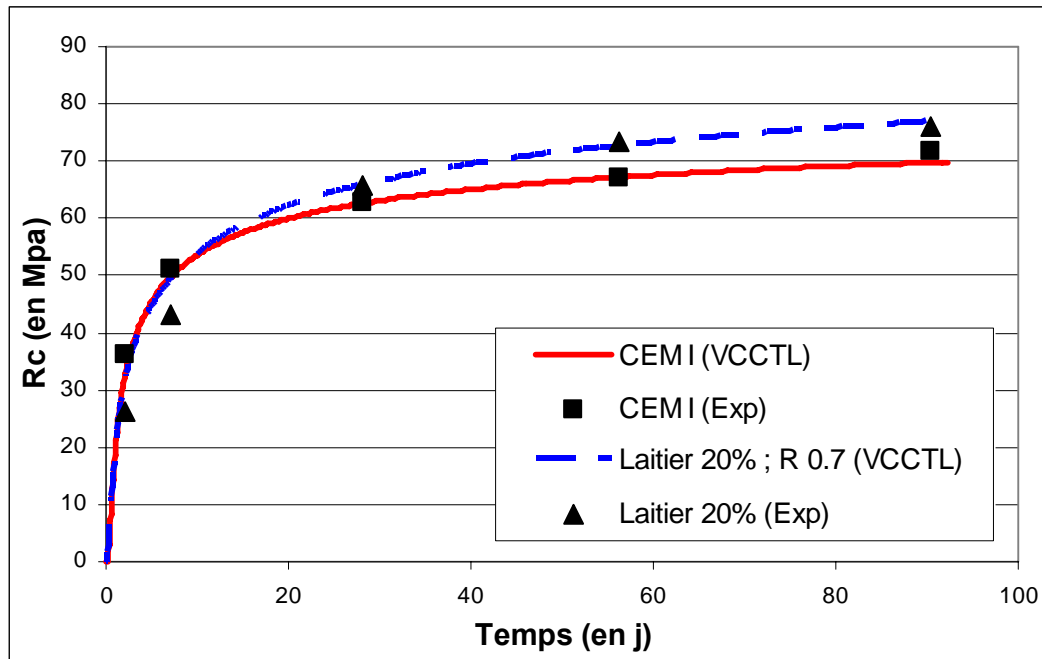
- Les mélanges à 5 et 10 % de CVLFC restent cohérents avec les résultats expérimentaux : ils ont des résistances mécaniques supérieures à celle du CEM I et la résistance mécanique à la compression décroît entre 5 et 10 %.
- Les mélanges à 20 et 30 % de CVLFC diffèrent des résultats expérimentaux. En effet, pour le mélange à 20 %, les résistances mécaniques à la compression sont supérieures à celles du CEM I à partir de 28 jours mais elles sont également supérieures à celles des mélanges à 5 et 10 % de CVLFC. Ceci n'est pas cohérent avec les résultats expérimentaux. Dans le cas du mélange à 30 %, l'écart avec les résultats expérimentaux est significatif puisque les résistances mécaniques à la compression

qu'il présente sont supérieures à celles du CEM I mais également à celles des autres mélanges.

Nous pouvons donc supposer que l'utilisation de la relation de Powers n'est pas totalement adaptée à la modélisation des propriétés mécaniques des mélanges à base de CVLFC pour lesquels il existe deux types de C-S-H.

### 2.3.2.2.1.3.2 Pour l'ajout laitier H.F.

Le mélange contenant 20 % de laitier H.F. est tout d'abord considéré (Figure 88 et Tableau 40).



*Figure 88 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et le mélange contenant 20% de laitier H.F. ; Résultats numériques et expérimentaux*

Echéance (en jours)	Rc (en MPa)				Ecart entre résultats expérimentaux et numériques (en %)	
	CEM I (Expérimental)	CEM I (VCCTL)	Laitier 20 % (Expérimental)	Laitier 20 % (VCCTL ; R 0.7)	CEM I	Laitier 20 %
2	36.2	32.2	26.3	30.6	11.2	16.5
7	51.1	49.7	43.1	49.3	2.7	14.4
28	62.6	62.6	65.7	65.7	0	0
56	66.9	67.2	73.4	72.6	0.4	1.1
90	71.9	69.7	76.0	76.9	2.9	1.2

*Tableau 40 Valeurs expérimentales et numériques et écarts associés des résistances mécaniques à la compression pour le CEM I et le mélange à 20 % de laitier H.F. à différentes échéances*

La corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques est bonne pour les échéances longues après 28 jours ce qui est cohérent avec le facteur de réactivité fitté sur le long terme. Ainsi pour les échéances courtes, il y a un écart assez significatif (15 % environ). Les résistances mécaniques calculées à partir des simulations numériques sont supérieures ou égales à celles calculées pour le CEM I. Au niveau des tendances fournies par les résultats numériques, aucune inversion n'est observée comme avec les résultats expérimentaux. La Figure 89 représente les résultats expérimentaux de résistances mécaniques à la compression et la Figure 90 représente les résultats numériques. Le regroupe quant à lui les valeurs des écarts entre

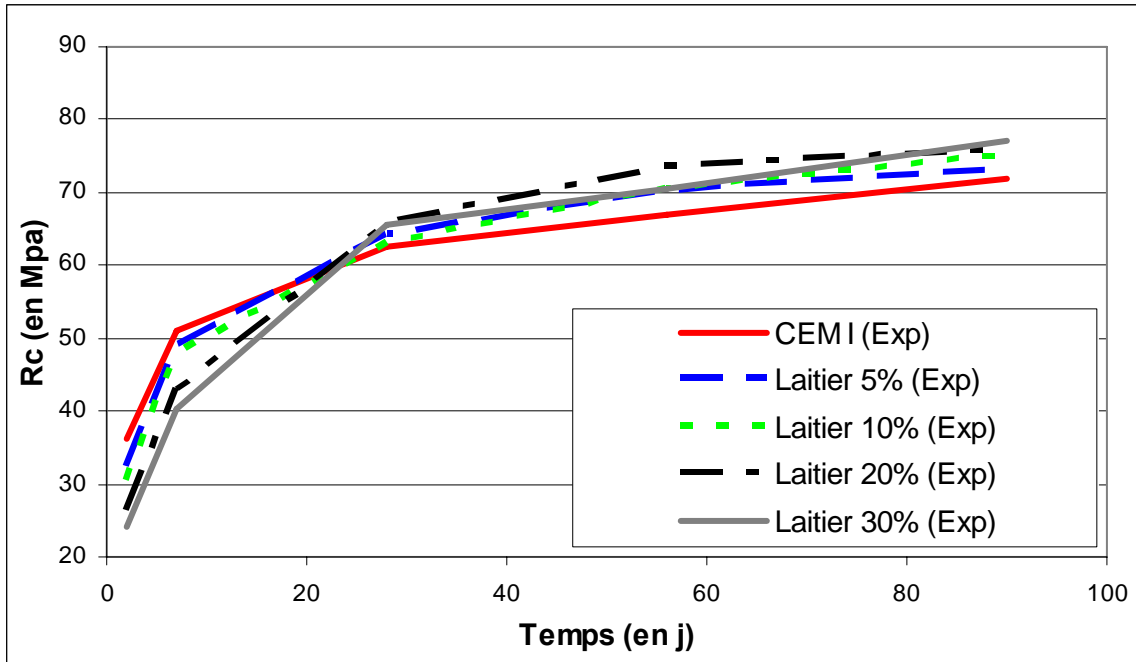


Figure 89 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et les mélanges contenant du laitier H.F. ; Résultats expérimentaux

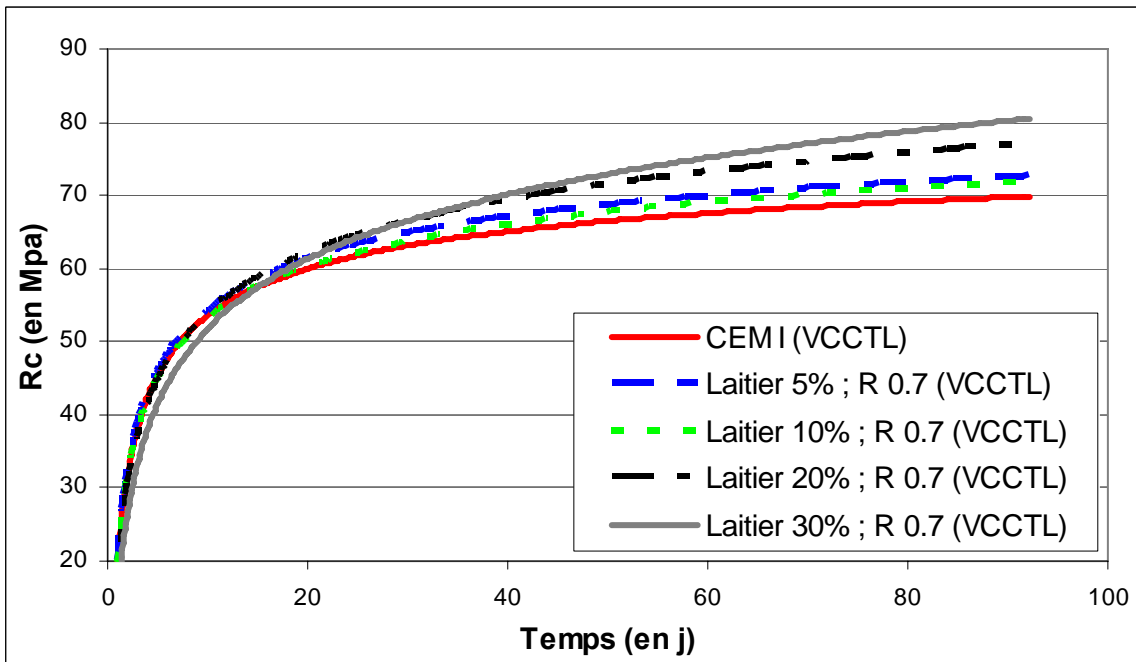


Figure 90 Evolution en fonction du temps des résistances mécaniques à la compression pour des mortiers ; valeurs pour le CEM I et les mélanges contenant du laitier H.F. ; Résultats numériques

Echéance (en jours)	Ecart entre résultats expérimentaux et numériques (en %)				
	CEM I	Laitier 5 %	Laitier 10 %	Laitier 20 %	Laitier 30 %
2	11.2	0.2	3.6	16.5	11.8
7	2.7	2.6	2.5	14.4	15.4
28	0	0	0	0	0
56	0.4	1.2	2.6	1.1	5.7
90	2.9	1.0	4.6	1.2	3.9

*Tableau 41 Ecart entre les valeurs expérimentales et numériques obtenues pour les résistances mécaniques à la compression pour les différents mélanges contenant du laitier H.F. et le CEM I à différentes échéances*

Pour les échéances courtes (< 20 jours) les résultats numériques ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux :

- Les différents mélanges sont très proches dans leur évolution et proches de celle du CEM I.
- Seul le mélange à 30 % de laitier H.F. diffère un peu en montrant des résistances à la compression inférieures à toutes les autres ce qui est plus en accord avec les résultats expérimentaux.

Pour les échéances plus longues, les résultats issus des simulations numériques sont plus proches des résultats expérimentaux au niveau des positions relatives des différents mélanges :

- Le mélange contenant 30 % de laitier H.F. présente des résistances supérieures au mélange contenant 20 % de laitier H.F. Et ces deux derniers présentent des résistances supérieures aux deux autres mélanges et au CEM I.
- Le mélange contenant 10 % de laitier H.F. présente des résistances mécaniques inférieures au mélange contenant 5 % de laitier H.F. Ceci diffère des résultats expérimentaux.
- Tous les mélanges présentent des résistances mécaniques à la compression supérieures à celles du CEM I.

Comme pour les CVLFC, les tendances globales sont correctement simulées mais ces systèmes avec ajouts pouzzolaniques sortent certainement du domaine d'application de la relation de Powers.



### 2.3.2.2.2 Porosité

Comme pour le CEM I, la validité du modèle a également été mesurée pour la porosité. Les résultats fournis par le modèle du VCCTL à l'échéance de 28 jours pour les mélanges à 20 % d'ajout et pour le CEM I sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par porosimétrie au mercure à la même échéance (Tableau 42).

	Expérimental (Poro. Hg)	Numérique (VCCTL)	Ecart entre expérimental et numérique (en %)
<b>CEM I</b>	22.4	25.4	13.4
<b>CVLFC 20 %</b>	24.1	28.8	19.5
<b>Laitier 20 %</b>	22.7	29.9	31.7

*Tableau 42 Résultats expérimentaux et numériques et écarts associés pour la porosité de pâtes de ciments de CEM I, de mélanges à 20 % d'ajout ; échéance 28 jours ; Mesure expérimentale par porosimétrie au mercure*

La cohérence des valeurs de porosités calculées par le VCCTL pour les mélanges à 20 % d'ajout avec les données expérimentales n'est pas satisfaisante. L'écart le plus important (31.7 %) est obtenu pour le mélange à 20 % de laitier H.F. Ceci montre que le modèle actuel de prise en compte des ajouts nécessite encore d'être amélioré afin de reproduire au mieux les résultats expérimentaux.

## 2.3.3 Troisième étape

### 2.3.3.1 Utilisation des données numériques fournies par le VCCTL

Comme dans le cas du CEM I, les simulations ont dans un premier temps été faites sur des pâtes âgées de 28 jours et lixiviées sur une durée de 10 ans soit par l'eau pure, soit par une solution saturée de gypse. Toutes les approximations et hypothèses présentées dans le cadre de l'application sur le CEM I restent identiques. Initialement, nous avons choisi de comparer les résultats avec 20% d'ajouts au CEM I pour la lixiviation en eau pure.

### 2.3.3.1.1 Mélange contenant 20% Laitier H.F. ; lixiviation par l'eau pure

Les différents systèmes fournis en données d'entrée à HYTEC sont regroupés dans le Tableau 43.

			CEM I	Laitier 20%
Phase	CH	[mol/L]	18.116	12.507
	C-S-H (II)		16.212	11.418
	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>		0.551	0.459
	Ettringite		0.158	0.112
	AFm		0.041	0.013
	CaCO <sub>3</sub>		0.199	0.143
	AFm Carbo		0.154	0.096
	M <sub>5</sub> AH <sub>13</sub> (hydrotalcite)		0.000	0.045
	C <sub>1,45</sub> SH <sub>4</sub> A <sub>0,09</sub>		0.000	0.625
	Inerte		4.449	0.384
Porosité			0.255	0.300
Coefficient de Diffusion		[m <sup>2</sup> /s]	3.392E-11	5.674E-11
Coefficient de Archie			2.800	2.800

Tableau 43 Données des systèmes fournis en paramètres d'entrée à HYTEC pour effectuer les simulations pour le mélange contenant 20 % de l'ajout laitier et le CEM I

Par rapport au CEM I, deux phases supplémentaires sont prises en compte dans le système initial. Ces phases (l'hydrotalcite et le C-S-H intermédiaire (C<sub>1,45</sub>SH<sub>4</sub>S<sub>0,09</sub>)) correspondent aux deux phases composant la phase hydrate « indifférenciée » du laitier définies dans l'étape 2.

Les profils de dégradation obtenus avec HYTEC pour 10 ans de dégradation sont présentés sur la Figure 91 et la Figure 92. Les mêmes phénomènes que dans le cas du CEM I sont observés pour les phases majoritaires (Figure 91). Cependant il existe un léger décalage (2 mm) entre le front de dégradation de la Portlandite et celui du C-S-H (II). Le système initial ne comportait que le C-S-H de type II. Le C-S-H intermédiaire issu de l'étape 2 a été transformé en C-S-H (II) lors de la phase d'équilibrage initiale de HYTEC.

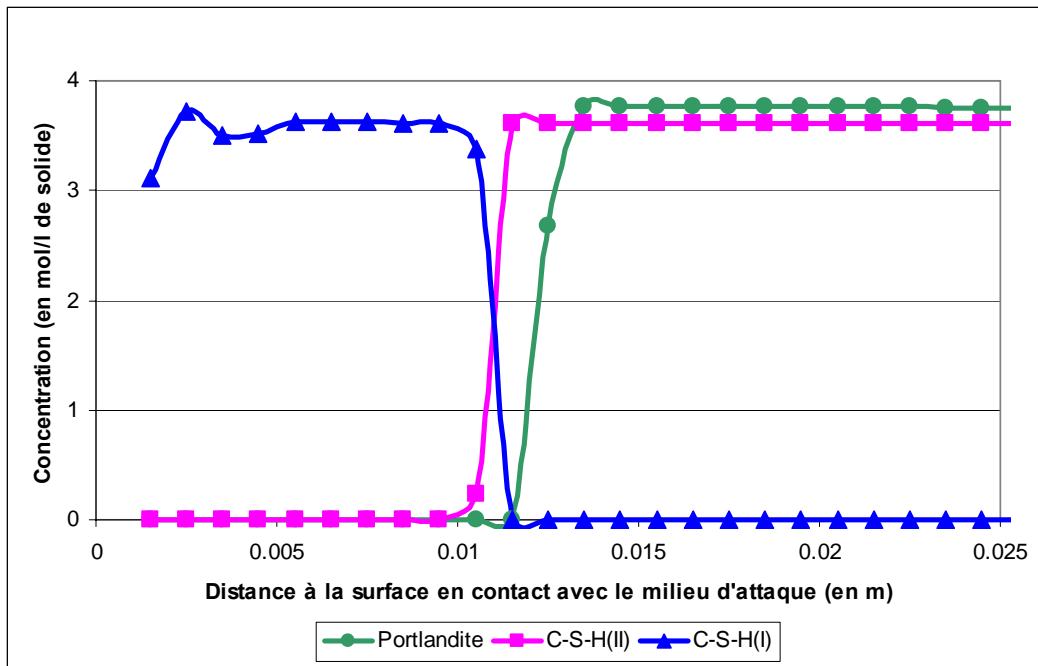


Figure 91 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H(I), C-S-H(II) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier

Pour les phases secondaires, les phénomènes observés sont également proches de ceux observés avec le CEM I (Figure 92):

- Le front de dégradation de ces phases est inférieur à celui des phases principales.
- Le front de dégradation du monosulfoaluminate de calcium hydraté est supérieur à celui de l'hydrogrenat et du monocarboaluminate de calcium hydraté.

Certaines différences peuvent toutefois être notées :

- la présence de la phase hydrotalcite qui n'est pas affectée par la dégradation,
- une légère précipitation de calcite en amont de la dégradation des phases. Cette précipitation est sans doute due à un excès de carbonates issus de la dégradation du monocarboaluminate de calcium hydraté,
- un léger décalage entre les fronts de dégradation de l'hydrogrenat et du monocarboaluminate de calcium hydraté.

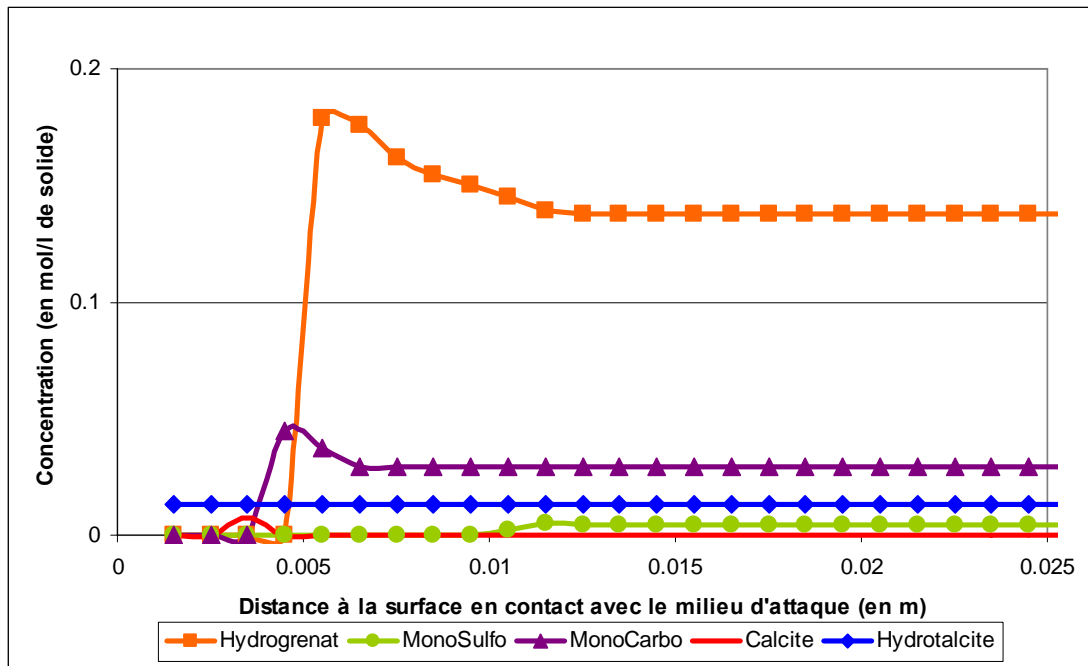


Figure 92 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate, Hydrotalcite, Monosulfoaluminate, Calcite) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier

### Comparaison avec le CEM I

La dégradation de la Portlandite est la première donnée caractéristique étudiée pour la comparaison quantitative entre le mélange à 20 % et le CEM I (Figure 93). On constate que :

- La concentration initiale en Portlandite dans le système décroît entre le CEM I et le mélange à 20 %.
- L'allure d'évolution pour les deux mélanges est la même: la Portlandite est consommée dans la zone de dégradation.
- L'épaisseur dégradée augmente pour le mélange à 20 % de laitier et atteint 13.5 mm.

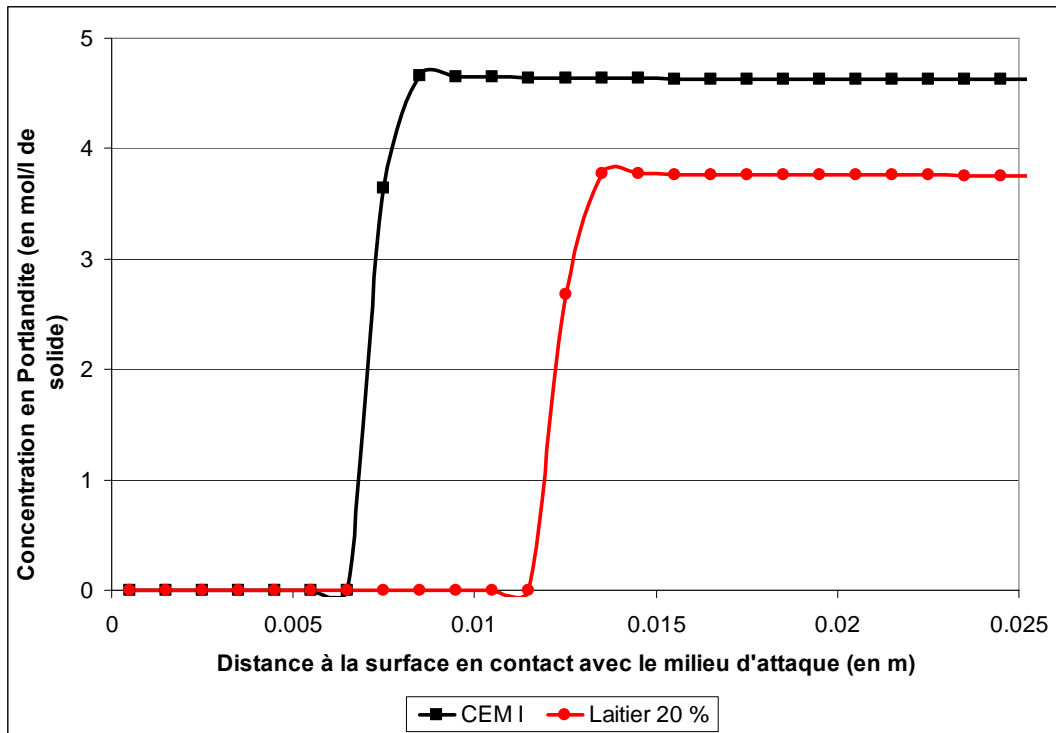


Figure 93 Profils d'évolution de la Portlandite dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue du mélange contenant 20 % de laitier et pâte issue du CEM I

La porosité est la deuxième donnée caractéristique étudiée (Figure 94). On remarque que :

- La porosité initiale du système contenant le laitier est plus élevée que celle du CEM I.
- Cette dernière augmente de façon significative dans la zone de dégradation de la Portlandite.
- La porosité atteinte dans la zone de dégradation est la même (autour de 0.56) pour les deux systèmes. Ceci peut sembler surprenant mais s'explique en considérant les quantités de Portlandite et les porosités initiales des systèmes. Il a déjà été vu qu'avec l'augmentation du taux de substitution en laitier la quantité de Portlandite initiale diminue mais la porosité augmente. Aussi lors de la dégradation de la Portlandite, pour les systèmes à taux de substitution élevé, moins de porosité va être créée mais cette dernière va s'ajouter à une porosité existante plus élevée. L'addition de ces deux porosités pour chaque système résulte au final par une porosité voisine dans la zone dégradée.

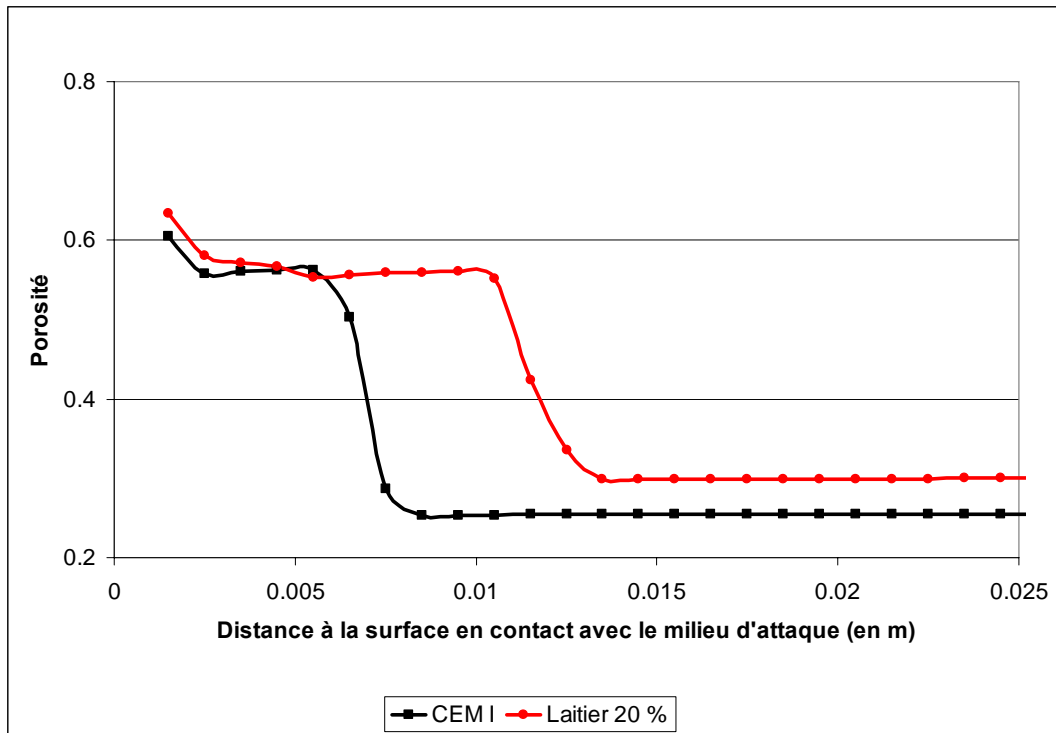


Figure 94 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier et pâte issue du CEM I

La dernière donnée caractéristique étudiée est le coefficient de diffusion (Figure 95) car il est lié à la porosité. Ce coefficient évolue de manière similaire à la porosité. Pour chaque système, il augmente de manière significative dans la zone dégradée. Cependant, malgré les résultats obtenus pour la porosité, les coefficients de diffusion obtenus ne sont pas égaux entre les différents systèmes dans la zone dégradée. Ceci peut apparaître étonnant compte tenu de l'utilisation d'une loi de Archie par HYTEC. Cette différence provient des valeurs initiales calculées par le VCCTL, calcul qui n'est pas basé sur l'utilisation d'une loi de Archie mais sur une analogie de la conductivité électrique.

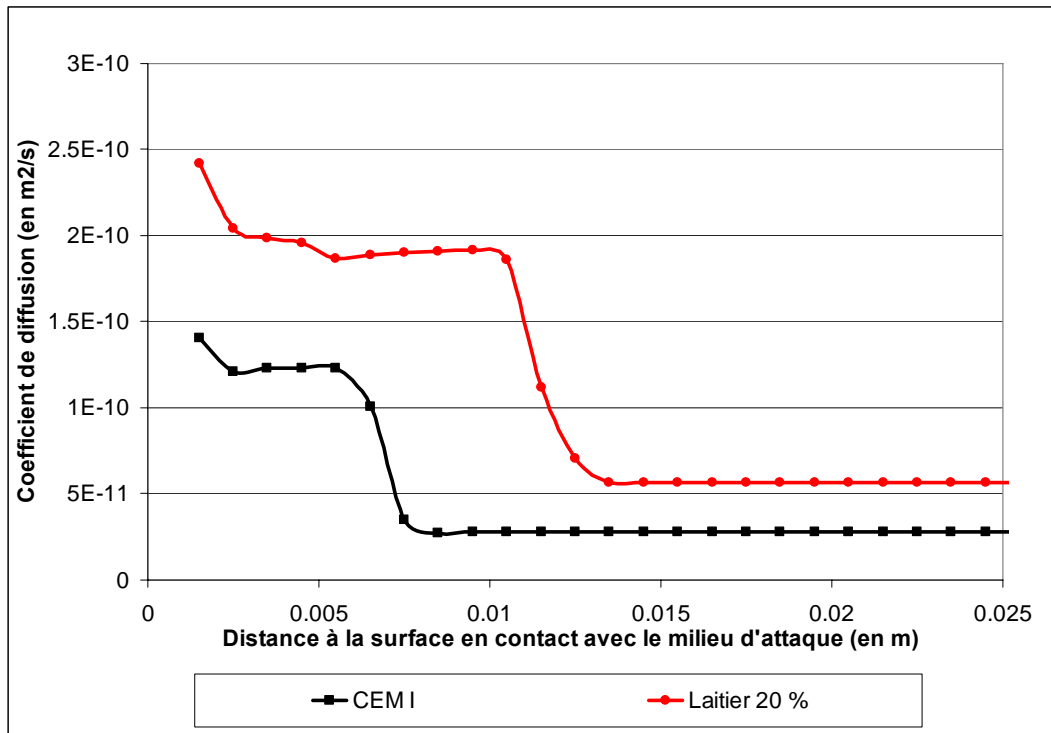


Figure 95 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier et pâte issue du CEM I

Ces résultats ne sont pas cohérents avec ce qui est généralement observé pour les pâtes de ciment contenant du laitier. En effet, expérimentalement, dans les cas d'une attaque par l'eau pure, on observe des épaisseurs dégradées moins importantes pour les pâtes de ciment contenant du laitier [90]. Ces différences sont induites par les données utilisées pour générer nos systèmes qui sont issues des simulations effectuées avec le modèle modifié du VCCTL. Les valeurs de porosités obtenues ne sont pas cohérentes avec les résultats expérimentaux : les porosités des pâtes de ciment obtenues par simulation pour les mélanges avec ajouts sont supérieures à celle obtenue pour le CEM I. Expérimentalement, c'est le résultat inverse qui est obtenu. Ainsi les porosités plus élevées pour les pâtes de ciment issues de mélanges avec ajouts entraînent des valeurs de coefficients de diffusion plus élevées [91].

**2.3.3.1.2 Mélange contenant 20% de CVLFC ; Lixiviation par l'eau pure**

Les différents systèmes fournis en données d'entrée à HYTEC sont regroupés dans le Tableau 44.

			CEM I	CVLFC 20%
Phase	CH	[mol/L]	18.116	10.998
	C-S-H (II)		16.212	11.749
	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>		0.551	0.656
	Ettringite		0.158	0.141
	AFm		0.041	0.021
	CaCO <sub>3</sub>		0.199	0.119
	AFm Carbo		0.154	0.123
	C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>		0.000	0.310
	C <sub>1.1</sub> SH <sub>3.9</sub>		0.000	0.827
	Inerte		4.449	0.900
Porosité			0.255	0.288
Coefficient de Diffusion		[m <sup>2</sup> /s]	3.392E-11	5.019E-11
Coefficient de Archie			2.800	2.800

Tableau 44 Données des systèmes fournis en paramètres d'entrée à HYTEC pour effectuer les simulations pour le mélange contenant 20 % de l'ajout CVLFC et le CEM I

Par rapport au CEM I, deux phases supplémentaires (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> et le C<sub>1.1</sub>SH<sub>3.9</sub>) sont prises en compte dans le système initial. Ces phases correspondent aux deux phases correspondant à la phase hydrate « indifférenciée » de la CVLFC présentée lors de la description de l'étape 2.

L'évolution minéralogique donnant les différentes zones de dégradation pour 10 ans de lixiviation par l'eau pure est représentée sur la Figure 96 et la Figure 97.



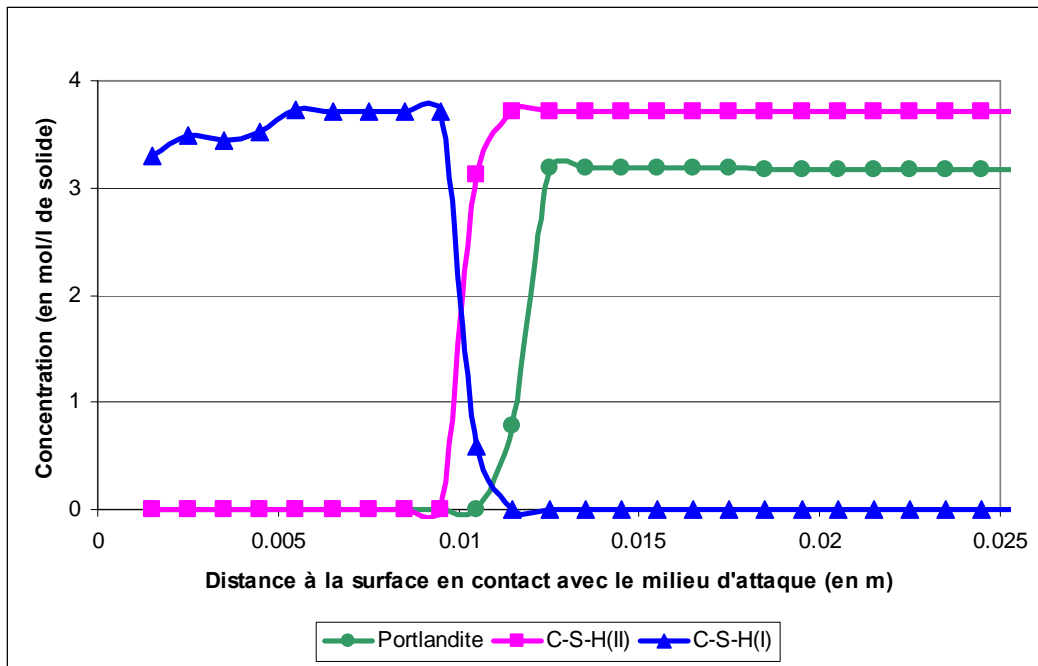


Figure 96 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H(I), C-S-H(II) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC

Les mêmes phénomènes que dans le cas du CEM I et du laitier H.F. sont observés pour les phases majoritaires :

- Présence d'un décalage (1 mm) entre le front de dégradation de la Portlandite et celui du C-S-H (II).
- Ici encore, le système initial ne comportait que le C-S-H de type II. Le C-S-H pouzzolanique proche du type I a été transformé en C-S-H (II) lors de la phase d'équilibrage initiale de HYTEC. De même, la Stratlingite a disparu du système pour la même raison.

D'autres points sont à remarquer :

- La quantité initiale de Portlandite est inférieure à ce qu'elle était pour les systèmes avec le laitier H.F. puisque la réaction pouzzolanique est plus intense.
- La concentration en C-S-H (I) n'est pas constante sur la partie dégradée comme dans le cas des systèmes laitier et CEM I. Une baisse de concentration en bordure d'échantillon peut-être observée.

Pour les phases secondaires (Figure 97), les tendances sont comparables à celles obtenues

pour le système contenant du laitier :

- Mêmes allures et positions relatives des courbes (qualitativement).
- Le front de dégradation des phases secondaires s'étend sur une épaisseur moindre que pour les phases principales.

Toutefois la quantité d'hydrogrenat initiale est plus élevée que pour le système contenant 20 % de laitier.

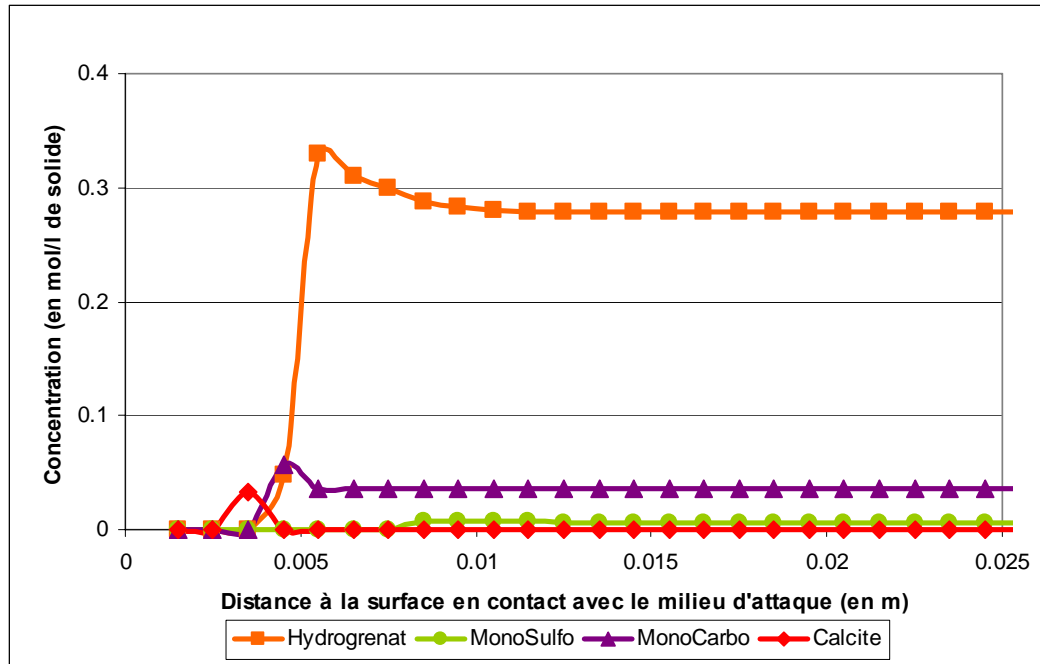


Figure 97 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate, Hydrotalcite, Monosulfoaluminate, Calcite dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC

### Comparaison avec le CEM I et le mélange avec 20% de laitier

Vis-à-vis de l'évolution de concentration en Portlandite (Figure 98), il peut être constaté que :

- La concentration initiale en Portlandite dans le système décroît entre le mélange à 20 % de CVLFC et le CEM I. Cependant, la quantité de Portlandite est plus faible dans le système contenant de la CVLFC que dans celui contenant du laitier H.F.
- L'allure de l'évolution des courbes est la même. La Portlandite est consommée en totalité dans la zone la plus dégradée.
- Pour le front de dégradation de la Portlandite, l'épaisseur dégradée augmente pour le mélange à 20 % de CVLFC. Si on compare ceci au système contenant 20 % de laitier,

on voit que l'épaisseur de dégradation est légèrement moins importante (12.5 mm pour la CVLFC contre 13.5 pour le laitier).

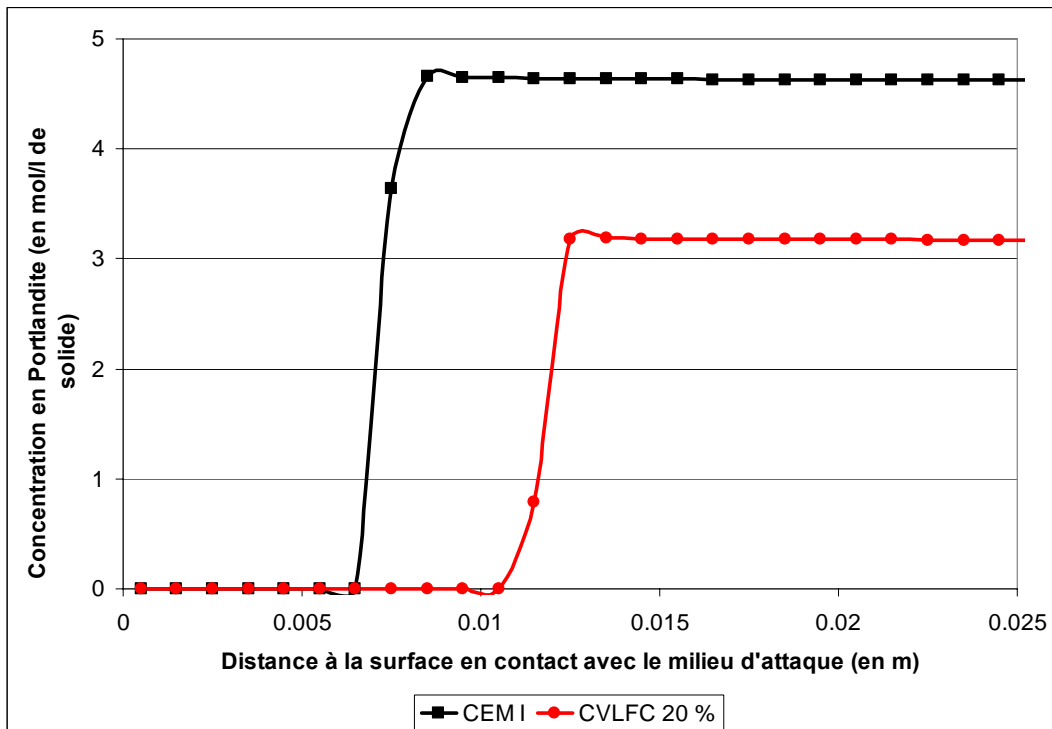


Figure 98 Profils d'évolution de la Portlandite dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue de mélange contenant 20 % de CVLFC et pâte issue du CEM I

Pour la porosité (Figure 99), il peut être constaté que :

- La porosité initiale est plus élevée pour le mélange contenant 20 % de CVLFC comme avec le laitier H.F.
- Cette dernière augmente de façon significative pour les deux systèmes dans la zone de dégradation ne contenant plus de Portlandite de façon identique au laitier H.F.
- La porosité maximale atteinte dans la zone dégradée est légèrement plus faible pour le mélange à 20 % de CVLFC que pour le CEM I. Ceci vient des quantités de Portlandite décroissantes présentes dans le mélange initial.

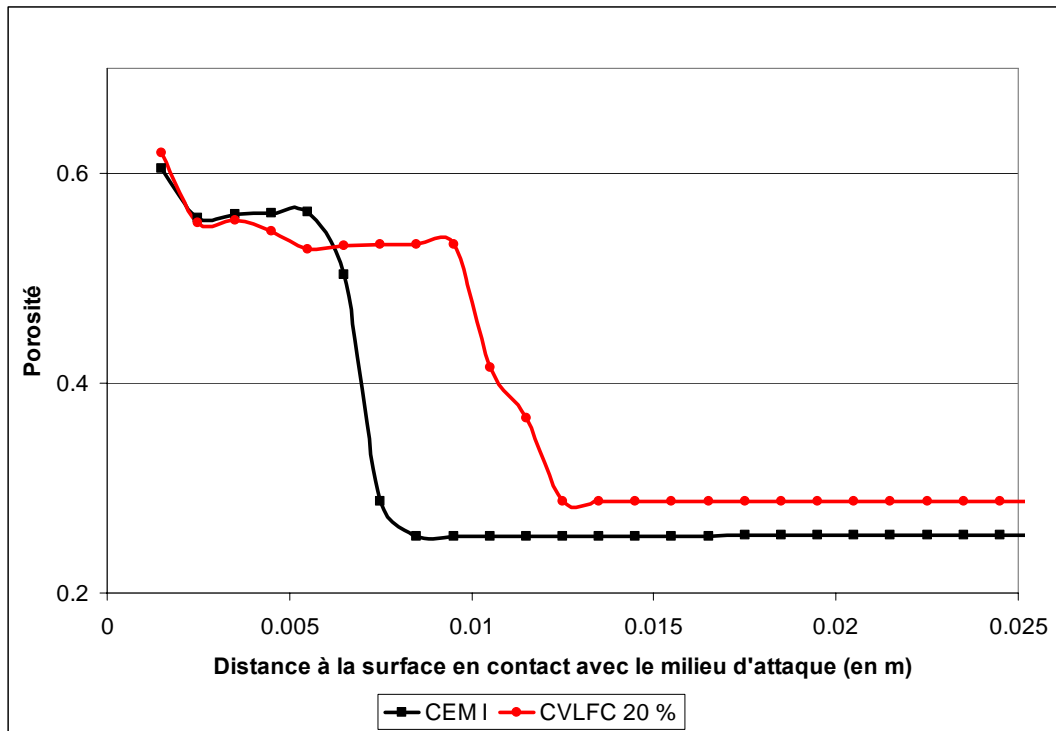


Figure 99 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC et pâte issue du CEM I

Le coefficient de diffusion (Figure 100) évolue de manière similaire à la porosité. Pour chaque système, il augmente de manière significative dans la zone dégradée. Cependant, l'évolution relative des coefficients de diffusion n'est pas directement corrélée avec l'évolution de la porosité. En effet, le coefficient de diffusion obtenu augmente pour le mélange à 20 % de CVLFC sur toute la partie dégradée alors que la porosité suivait l'évolution inverse. Ceci est à nouveau dû à la méthode de calcul du coefficient de diffusion avec une loi de Archie et aux valeurs initiales des coefficients de diffusion qui ne sont pas calculées avec la même loi.

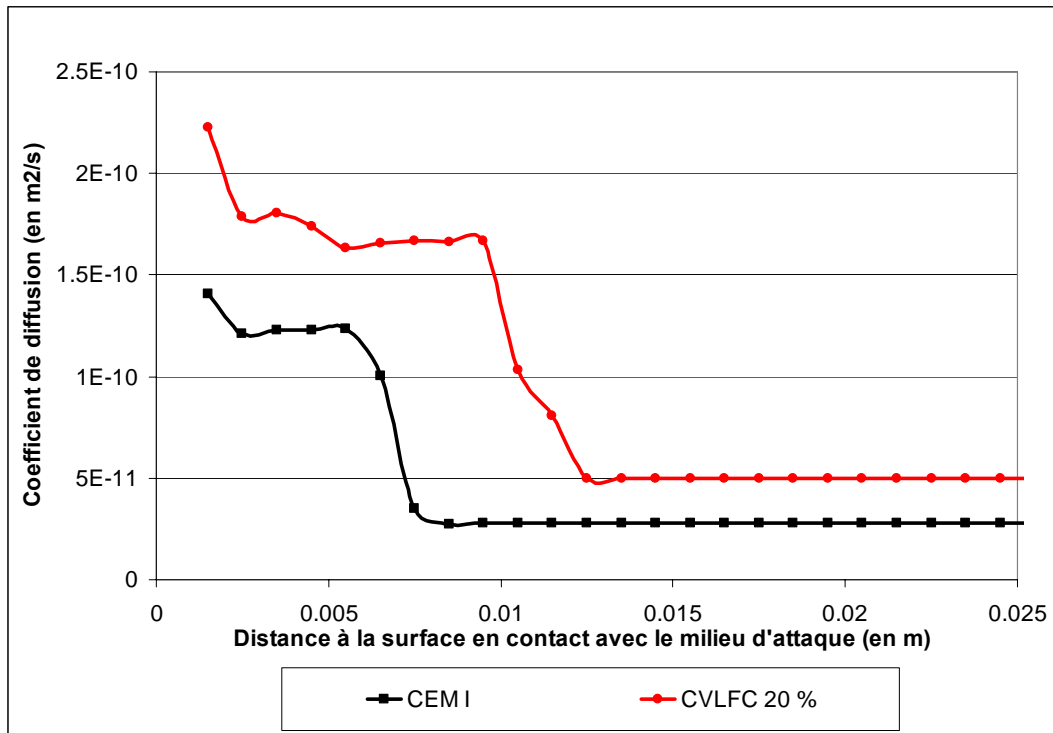


Figure 100 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC et pâte issue du CEM I

La CVLFC constitue un ajout innovant, peu étudié en tant qu'ajout de substitution dans le ciment. Nous n'avons ainsi pas pu trouver de données concernant des études de durabilité sur des pâtes de ciment, mortiers ou bétons incluant de la CVLFC. Ainsi les résultats de simulations n'ont donc pas pu être confrontés à des valeurs expérimentales. Cependant, en se référant aux résultats obtenus sur le laitier, on peut supposer que le coefficient de diffusion calculé à partir d'une microstructure VCCTL est trop élevé.

A partir des résultats de simulation présentés pour la lixiviation en eau pure, on peut dire que les résultats peuvent être comparés au CEM I uniquement du point de vue des évolutions minéralogiques dans les différentes zones. En effet, la taille des zones ne peut être considérée suite aux erreurs induites par les coefficients de diffusion calculés à partir du VCCTL. La mise en pratique de la troisième étape dans le cadre de la méthodologie confirme l'insuffisance actuelle du modèle modifié du VCCTL pour générer une microstructure représentative en présence d'ajouts. Ceci démontre aussi une sensibilité différente des propriétés vis-à-vis de la qualité de la microstructure générée par simulation, puisque la microstructure générée par le VCCTL modifié était suffisamment précise pour conduire à une

estimation correcte de la résistance mécanique à la compression. Il conviendrait d'essayer d'améliorer les microstructures générées en utilisant des voxels plus petits ce qui aurait certainement pour conséquence de mieux mettre en évidence l'effet des réactions pouzzolaniques sur la diminution de la porosité capillaire au profit de méso et micro-porosités. Cependant, un écart continuerait de subsister entre la porosité expérimentalement accessible et celle qui l'est par le VCCTL. Une modification plus profonde du modèle s'imposerait afin de s'affranchir de cette limite.

Toutefois afin de pouvoir tout de même valider la troisième étape de la méthodologie sur les deux ajouts, nous avons utilisé certaines données expérimentales en entrée en remplacement de celles fournies par VCCTL.

#### **2.3.3.2 Utilisation des données expérimentales en remplacement de certaines données issues du VCCTL**

De nouvelles simulations de dégradation ont été faites en utilisant des données expérimentales vis-à-vis de la porosité et du coefficient de diffusion. Ces données ont été acquises pour le CEM I et les mélanges à 20 % d'ajout. Ainsi nous nous limiterons aux mélanges contenant 20% d'ajout pour la mise en pratique de la troisième étape.

Les porosités utilisées sont celles qui ont été mesurées par porosimétrie à mercure sur des pâtes de ciment âgées de 28 jours (voir paragraphe concernant la mise en œuvre de la deuxième étape de la méthode).

Les coefficients de diffusion utilisés ont été extrapolés à partir des coefficients de diffusion des chlorures déterminés expérimentalement sur des mortiers âgés de 28 jours. L'expérience réalisée utilise une cellule de diffusion et s'inspire du test de diffusion des chlorures dans un mortier (norme ASTM C 1202 [105]). La diffusion des chlorures est forcée entre les deux compartiments de la cellule de diffusion par l'imposition d'une tension entre ces derniers. Nous avons utilisé la méthode décrite dans l'étude de Friedmann et al. [106]. L'écart à la norme réside dans le déroulement de l'expérience :

- Les bacs amont et aval sont dans un premier temps remplis par la même solution (NaOH ; 0.3 N) et une tension est imposée
- Une fois le régime stationnaire atteint, les bacs sont vidangés. La même solution que

précédemment est remise dans les deux compartiments mais on rajoute NaCl à 0.5 N dans le compartiment amont.

Les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion obtenus pour les trois mortiers sont regroupées dans le Tableau 45.

	<b>Coefficient de diffusion des chlorures (m<sup>2</sup>/s)</b>
<b>CEM I</b>	1.51E-10
<b>CVLFC 20 %</b>	3.55E-11
<b>Laitier H.F. 20 %</b>	8.33E-11

*Tableau 45 Valeurs expérimentales des coefficients de diffusion des chlorures pour des mortiers âgés de 28 jours ; Formulations à 20 % d'ajout et CEM I*

Pour déduire les coefficients de diffusion des pâtes de ciment, nous avons utilisé la valeur du coefficient de diffusion calculée pour la pâte de CEM I avec le VCCTL (la cohérence de cette valeur ayant déjà été vérifiée) :  $3.39 \times 10^{-11}$ . Nous avons alors fait l'approximation que les rapports entre les coefficients de diffusion des différents mélanges étaient les mêmes entre les échelles pâte de ciment et mortier. Ainsi nous avons pu calculer les valeurs des coefficients de diffusion pour les pâtes de ciment des mélanges à 20 % d'ajout. Ces valeurs sont fournies dans les tableaux récapitulatifs des données d'entrées de HYTEC pour les simulations.

Les valeurs numériques de la composition en phase des systèmes obtenues à partir des microstructures VCCTL sont conservées et les nouvelles concentrations tenant compte des nouvelles porosités sont calculées.

### 2.3.3.2.1 Mélange contenant 20% de Laitier H.F.

Les différents systèmes fournis en données d'entrée à HYTEC sont regroupés dans le Tableau 46.

			CEM I	Laitier 20%
Phase	CH	[mol/L]	20.63	16.52
	C-S-H (II)		18.46	15.08
	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>		0.63	0.61
	Ettringite		0.18	0.15
	AFm		0.05	0.02
	CaCO <sub>3</sub>		0.23	0.19
	AFm Carbo		0.18	0.13
	M <sub>5</sub> AH <sub>13</sub> (hydrotalcite)		0	0.06
	C <sub>1,45</sub> SH <sub>4</sub> A <sub>0,09</sub>		0	0.83
Inerte		9.62	1.25	
Porosité			0.223	0.227
Coefficient de Diffusion		[m2/s]	3.392E-11	1.874E-11
Coefficient de Archie			2.800	2.800

Tableau 46 Données des systèmes fournis en paramètres d'entrée à HYTEC pour effectuer les simulations pour le mélange contenant 20 % de l'ajout laitier et le CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion



### 2.3.3.2.1.1 Lixiviation par l'eau pure

Les profils de dégradation obtenus avec HYTEC pour 10 ans de dégradation sont présentés sur la Figure 101 et la Figure 102.

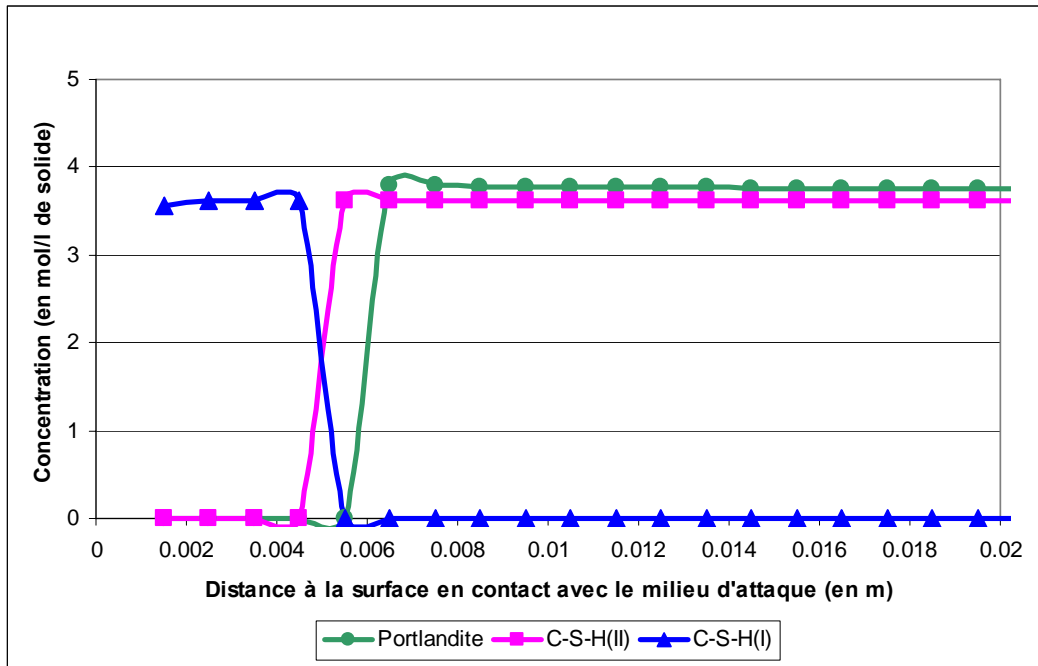


Figure 101 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H(I), C-S-H(II) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Pour les phases majoritaires, les résultats obtenus sont qualitativement les mêmes qu'avec les simulations utilisant les valeurs de porosité et du coefficient de diffusion issues du VCCTL. On observe un front de dégradation de la Portlandite moins avancé (6.5 mm contre 13.5 mm respectivement).

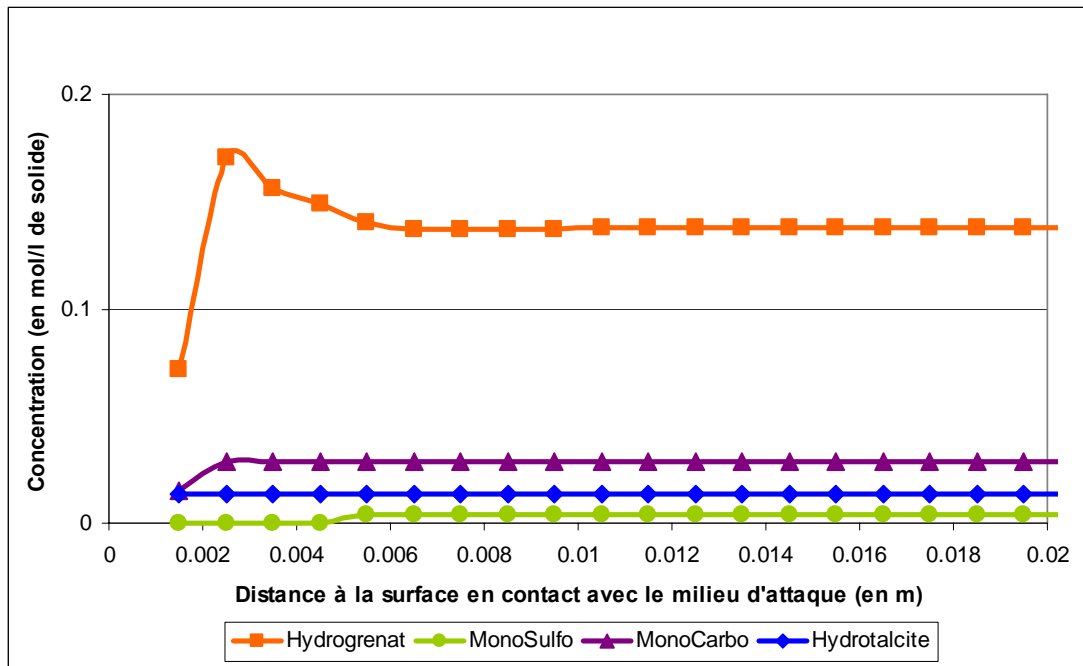


Figure 102 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate, Hydrotalcite, Monosulfoaluminate dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Pour les phases secondaires, les résultats sont également qualitativement proches de ceux obtenus avec les données issues du VCCTL. On ne note cependant pas la présence de calcite car le front de dégradation du monocarboaluminate de calcium hydraté n'est pas suffisamment avancé. Comme avec les phases principales, le front de dégradation est nettement moins avancé : 2.5 mm contre 5.5 mm avec les données VCCTL pour l'hydrogrenat.

### Comparaison avec le CEM I

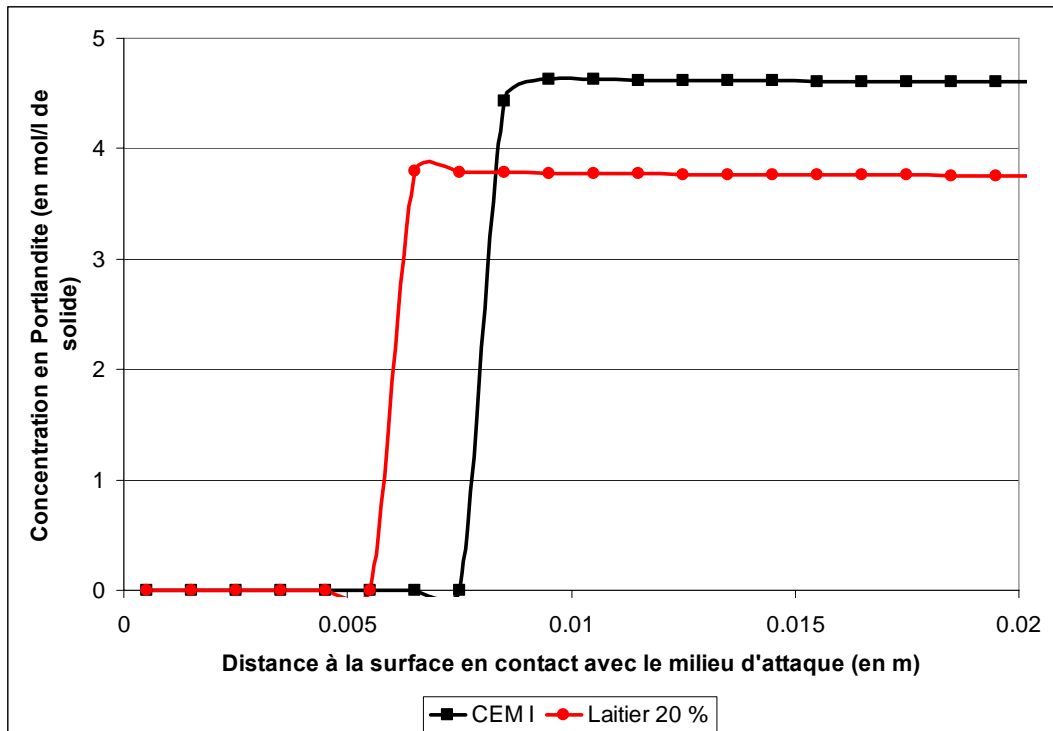


Figure 103 Profils d'évolution de la Portlandite dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue du mélange contenant 20 % de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Avec ces nouvelles données pour la simulation, le front de dégradation de Portlandite dans le système issu du mélange à 20 % de laitier est moins avancé que dans celui issu du CEM I (6.5 mm contre 8.5 mm pour le CEM I). Ces nouveaux résultats sont donc cohérents avec ce qui est généralement observé dans la littérature.

L'évolution de la porosité (Figure 104) est cohérente avec l'évolution de la Portlandite. La porosité atteinte dans la zone dégradée pour le système issu du mélange à 20 % de laitier est inférieure à celle du système issu du CEM I. Comme la Portlandite est la phase majoritairement dégradée et qu'elle est présente en quantité moins importante dans le système issu du mélange à 20 % de laitier, il y a donc moins de porosité créée. Les porosités initiales des deux systèmes étant par ailleurs égales.

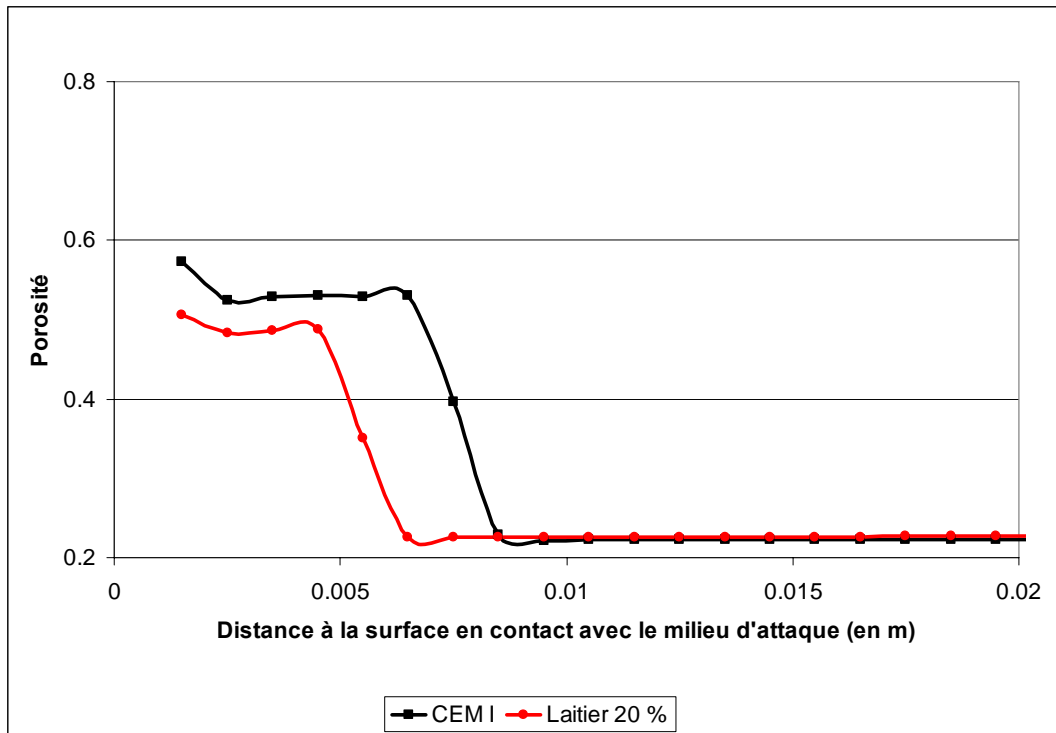


Figure 104 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

L'évolution du coefficient de diffusion (Figure 105) est cohérente avec celle de la porosité. Le coefficient de diffusion augmente dans la zone de dégradation. Toutefois le coefficient de diffusion du système issu du mélange contenant 20 % de laitier reste toujours inférieur à celui du système issu du CEM I. Le calcul du coefficient de diffusion se faisant à l'aide d'une loi de Archie, il est normal qu'il soit inférieur pour le système contenant du laitier, la porosité créée étant inférieure à celle créée pour le système CEM I.

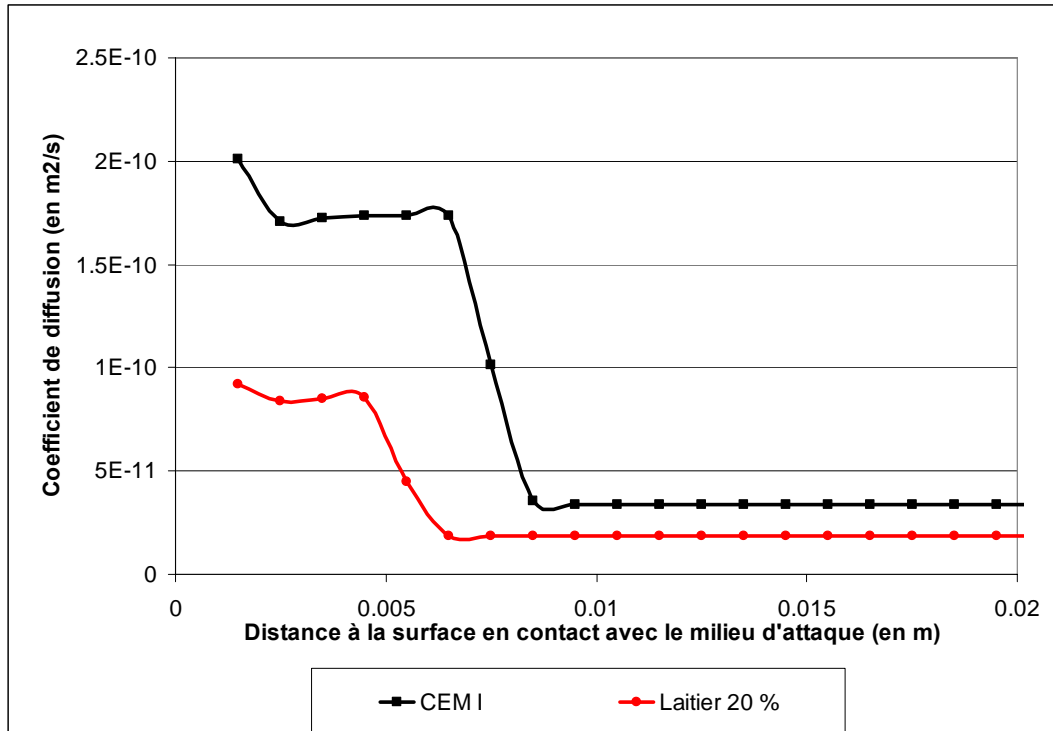


Figure 105 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Les nouveaux résultats obtenus en utilisant des données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion initiaux pour les simulations confirment les résultats expérimentaux et l'effet connu du l'ajout de laitier HF. Nous pouvons donc continuer l'étape 3 par la simulation de la lixiviation pour une solution saturée en gypse.

### 2.3.3.2.1.2 Lixiviation par une solution saturée de gypse : attaque sulfatique

#### 2.3.3.2.1.2.1 Mélange à 20 % de laitier H.F.

Les divers profils de dégradation obtenus avec HYTEC pour 10 ans de dégradation sont présentés sur la Figure 106 et la Figure 107.

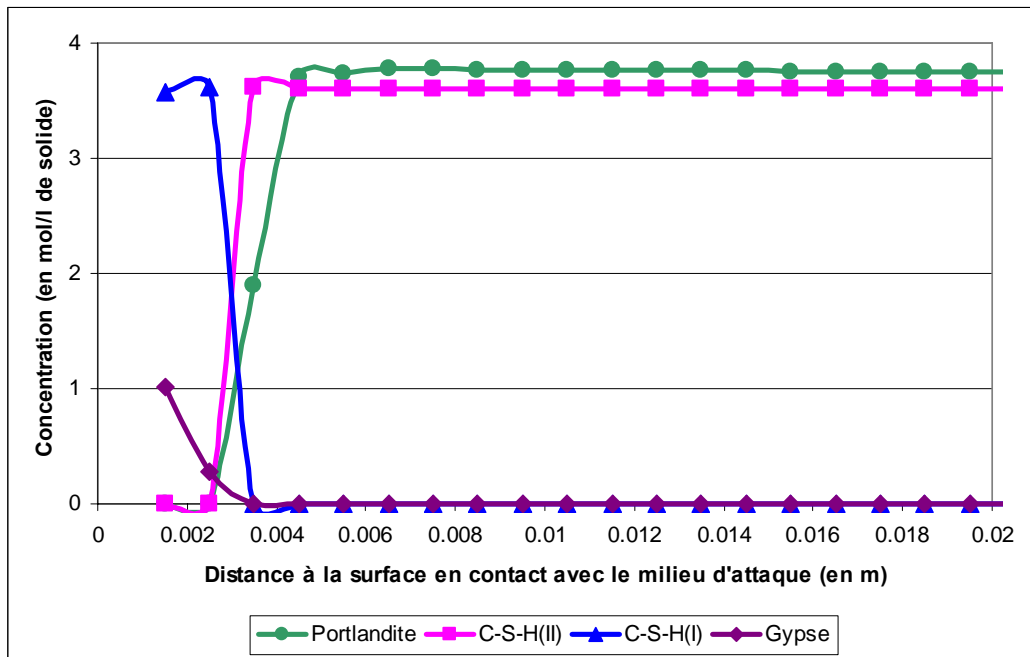


Figure 106 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H(I), C-S-H(II) et gypse dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Pour les phases majoritaires (Figure 106), il peut être observé que :

- Les mêmes phases que dans le cas de la lixiviation par l'eau pure sont présentes mais avec une précipitation de gypse dans la zone dégradée comme dans le cas du CEM I.
- Comme dans le cas du CEM I, le front de dégradation de la Portlandite est moins avancé dans le cas de l'attaque sulfatique (4.5 mm) que dans le cas de la lixiviation en eau pure (6.5 mm).

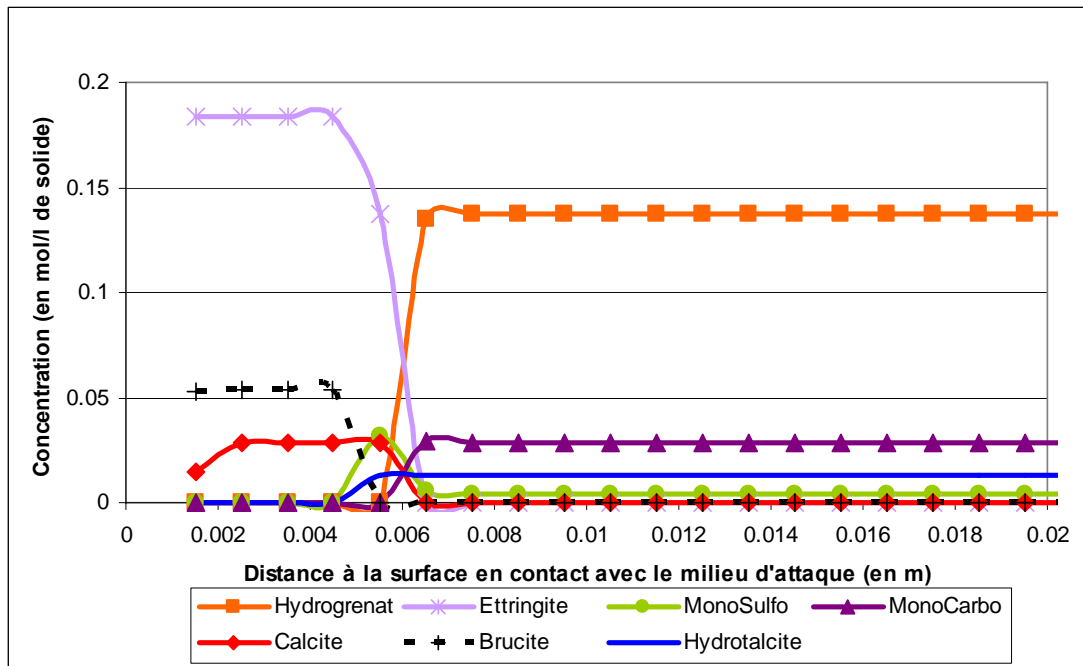


Figure 107 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate de calcium hydraté, Hydrotalcite, Monosulfoaluminate de calcium hydraté, Calcite, Ettringite et Brucite dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de laitier ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Les observations concernant les phases secondaires sont (Figure 107) :

- Toutes les phases qui étaient impliquées dans l'attaque sulfatique du CEM I (ettringite, hydrogrenat, monocarboaluminate de calcium hydraté, monosulfoaluminate de calcium hydraté, calcite) sont retrouvées. Les allures d'évolution et les positions relatives des différentes courbes entre elles sont également les mêmes que dans le cas du CEM I. Les phénomènes intervenant sont donc les mêmes et ne sont pas commentés à nouveau.
- Deux phases supplémentaires sont présentes : l'hydrotalcite et la brucite. L'hydrotalcite formée par l'hydratation du laitier est consommée et la brucite se forme en remplacement de cette dernière (les deux fronts de formation et de dissolution se croisent). Le front de formation de brucite est légèrement en retrait par rapport à celui de l'ettringite. Ce phénomène est lié à la formation de l'ettringite. Les sulfates en excès stabilisent l'ettringite et déstabilisent l'hydrotalcite contrairement à ce qui a été observé avec l'eau pure. La précipitation d'ettringite consomme les aluminates issus de l'hydrotalcite et le magnésium restant précipite sous forme de brucite.
- Le front de formation de l'ettringite est plus avancé que le front de dissolution de la

Portlandite comme pour le CEM I.

### Comparaison avec le CEM I

La quantité d'ettringite est utilisée comme paramètre discriminant. L'évolution du profil d'ettringite dans la pâte de ciment (Figure 108) est la première donnée caractéristique à laquelle on s'intéresse. Il peut être observé que :

- Le front de pénétration de l'ettringite est moins important pour le système issu du mélange à 20 % de laitier que pour celui issu du CEM I.
- La quantité d'ettringite formée localement dans la zone de précipitation est légèrement inférieure pour le système au laitier.

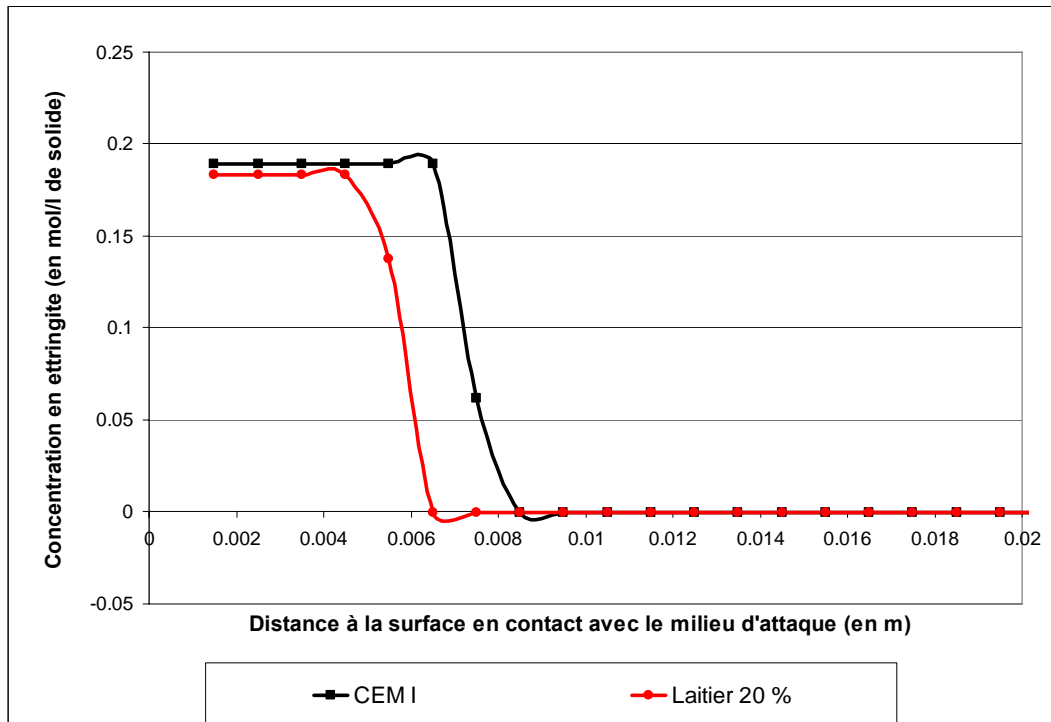


Figure 108 Profils d'évolution de l'ettringite dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20 % de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion



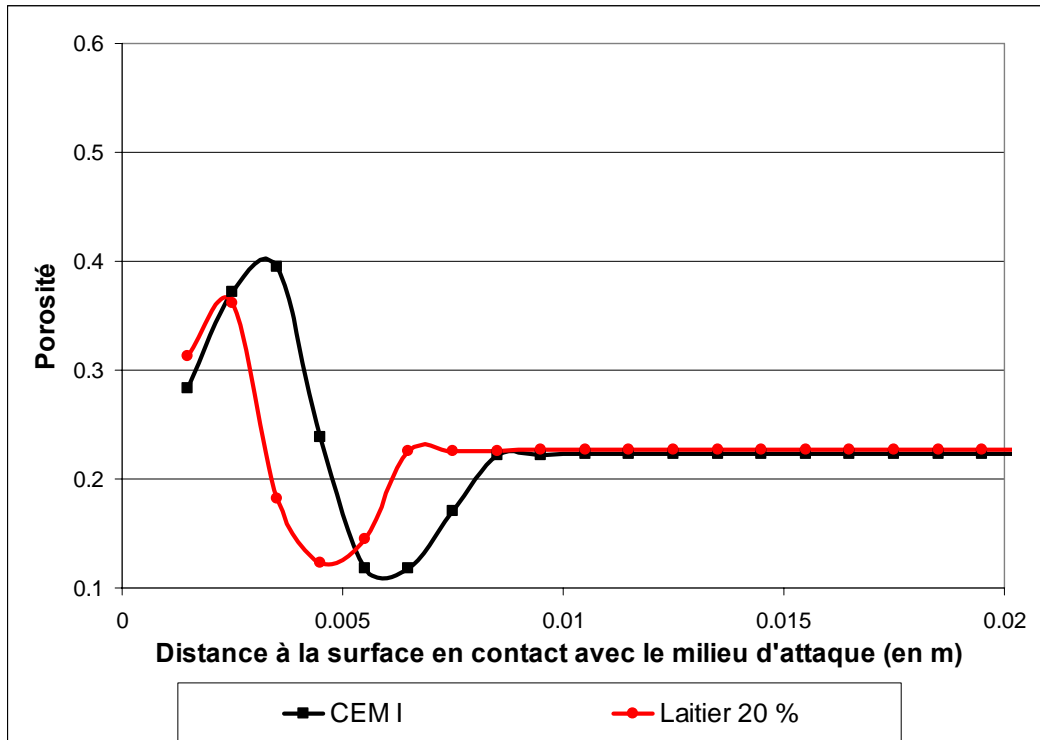


Figure 109 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20 % de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

La porosité au sein de la pâte est également suivie (pour les mêmes raisons que dans la lixiviation) (Figure 109). On constate que :

- Les allures d'évolution de la porosité sont les mêmes pour les deux systèmes.
- La porosité maximale atteinte dans la zone de dégradation de la Portlandite est inférieure pour le système issu du mélange à 20 % de laitier.
- Dans le cas du système issu du mélange à 20 % de laitier, la porosité minimale atteinte dans les zones non dégradées où il y a précipitation d'ettringite est supérieure à celle atteinte dans le système issu du CEM I. Ceci est normal puisque l'on a vu qu'il y avait moins d'ettringite qui précipitait localement pour le système au laitier.
- La zone de variation de la porosité est moins étendue pour le système au laitier en cohérence avec les évolutions minéralogiques déjà observées. Le fait que la porosité maximale atteinte dans la zone de dégradation soit inférieure au système CEM I associé à un coefficient de diffusion initial plus faible explique la profondeur moins importante modifiée par l'attaque sulfatique.

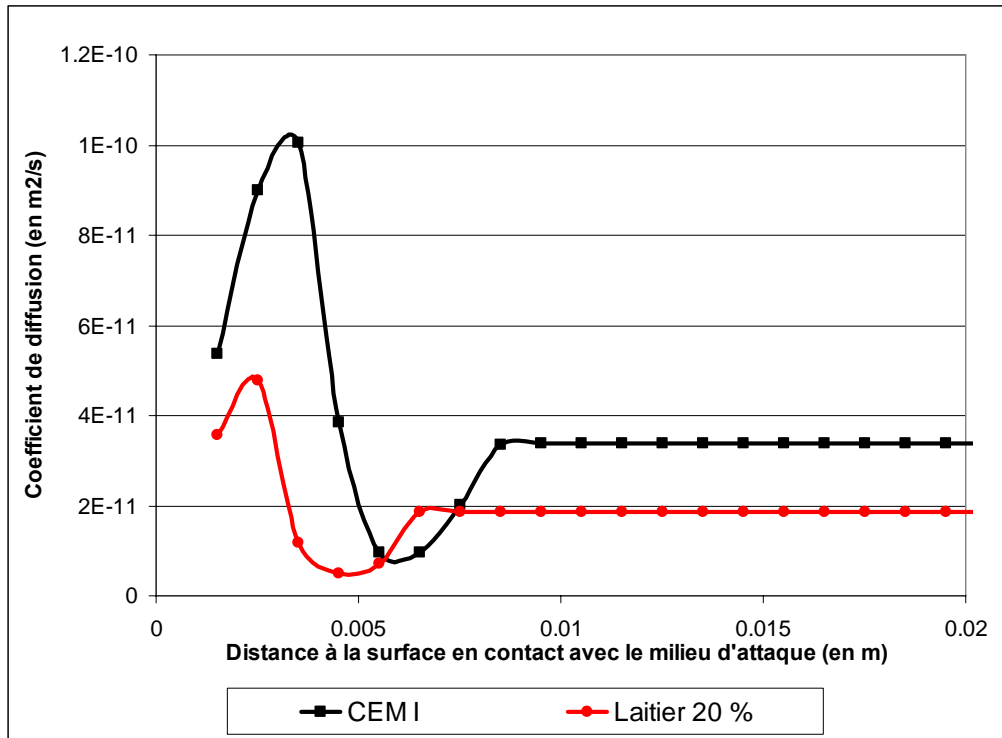


Figure 110 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20 % de laitier et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Les allures d'évolution des coefficients de diffusion suivent encore une fois celles des porosités (Figure 110). La même remarque que dans le cas de la dégradation en eau pure peut être faite. Dans la zone de dégradation de la Portlandite, le coefficient de diffusion pour le système issu du mélange à 20 % de laitier est inférieur à celui du système issu du CEM I. On remarque en outre que la valeur minimale du coefficient de diffusion pour le système au laitier est inférieure à celle du système au CEM I ce qui n'était pas le cas pour la porosité. Ceci s'explique par l'écart initial plus élevé pour les coefficients de diffusion que pour les porosités. L'observation des valeurs relatives des coefficients de diffusion pour les deux systèmes appuie le commentaire précédent sur la propagation plus faible de l'effet de l'attaque sulfatique pour le système au laitier. Ainsi un taux de 20% de laitier H.F. présente un effet bénéfique puisque :

- La précipitation locale d'ettringite se fait en quantité plus faible.
- La profondeur affectée par l'attaque sulfatique est plus faible.

Tout ceci entraîne des risques d'endommagement de la microstructure plus faibles. Ces résultats sont cohérents avec les observations expérimentales [89]. Les pâtes de ciment issues de mélanges contenant du laitier présentent une meilleure résistance vis-à-vis de l'attaque

sulfatique.

### 2.3.3.2.2 CVLFC

Les différents systèmes fournis en données d'entrée à HYTEC sont regroupés dans le Tableau 47.

			CEM I	CVLFC 20%
Phase	CH	[mol/L]	20.63	13.13
	C-S-H (II)		18.46	14.03
	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>		0.63	0.78
	Ettringite		0.18	0.17
	AFm		0.05	0.03
	CaCO <sub>3</sub>		0.23	0.14
	AFm Carbo		0.18	0.15
	C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>		0	0.37
	C <sub>1.1</sub> SH <sub>3.9</sub>		0	0.99
	Inerte		9.62	2.02
Porosité			0.223	0.241
Coefficient de Diffusion		[m <sup>2</sup> /s]	3.392E-11	7.98E-12
Coefficient de Archie			2.800	2.800

*Tableau 47 Données des systèmes fournis en paramètres d'entrée à HYTEC pour effectuer les simulations pour le mélange contenant 20 % de l'ajout CVLFC et le CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion*

### 2.3.3.2.2.1 Lixiviation par l'eau pure d'un mélange contenant 20% de CVLFC

Les profils de dégradation obtenus avec HYTEC pour 10 ans de dégradation sont présentés sur la Figure 111 et la Figure 112.

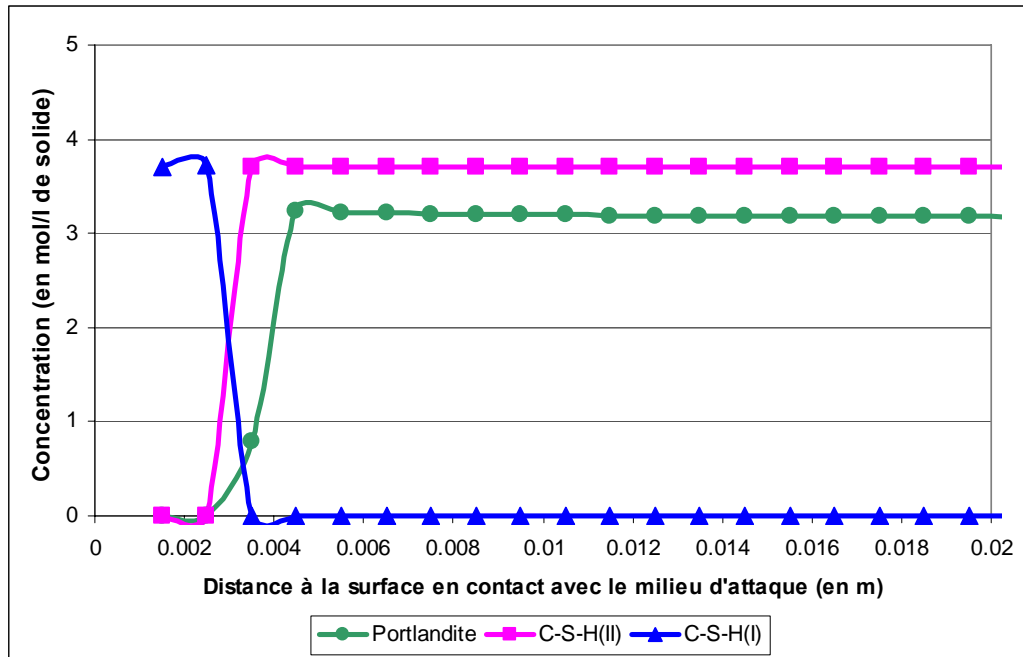


Figure 111 Profil d'évolution des phases Portlandite, C-S-H(I), C-S-H(II) dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Les observations se rapprochent de celles faites pour le laitier :

- Les résultats obtenus sont qualitativement les mêmes qu'avec les simulations utilisant les données numériques issues du VCCTL pour les phases majoritaires.
- Le front de dégradation de la Portlandite est significativement moins profond qu'avec les données numériques issues du VCCTL (4.5 mm contre 12.5 mm avec les données numériques).

Le front de dégradation de la Portlandite est également plus faible que celui obtenu pour le système au laitier (6.5 mm).

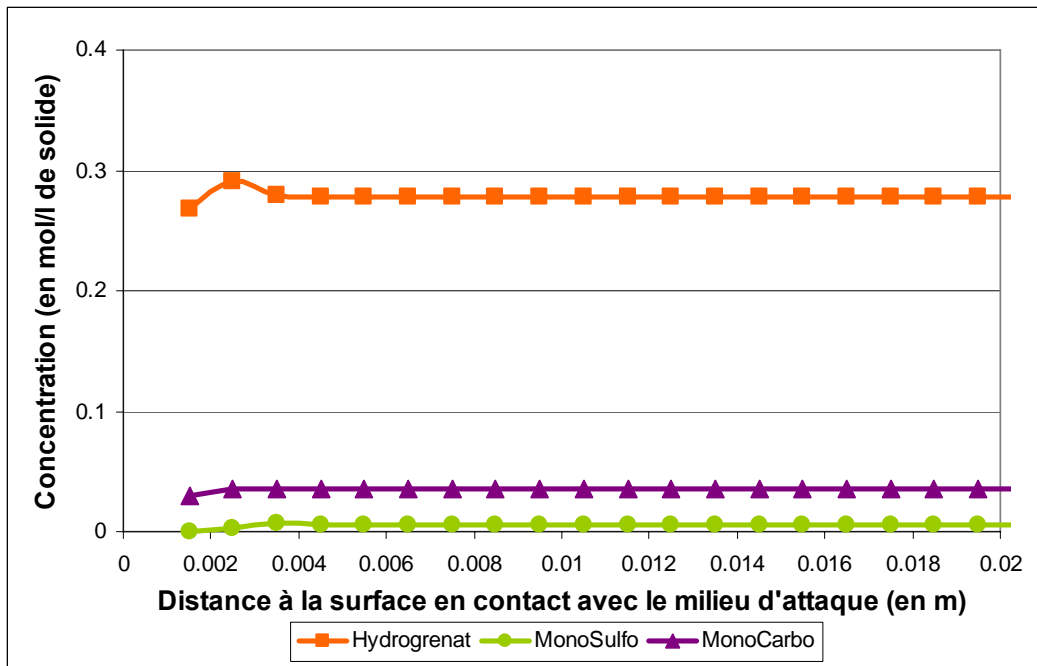


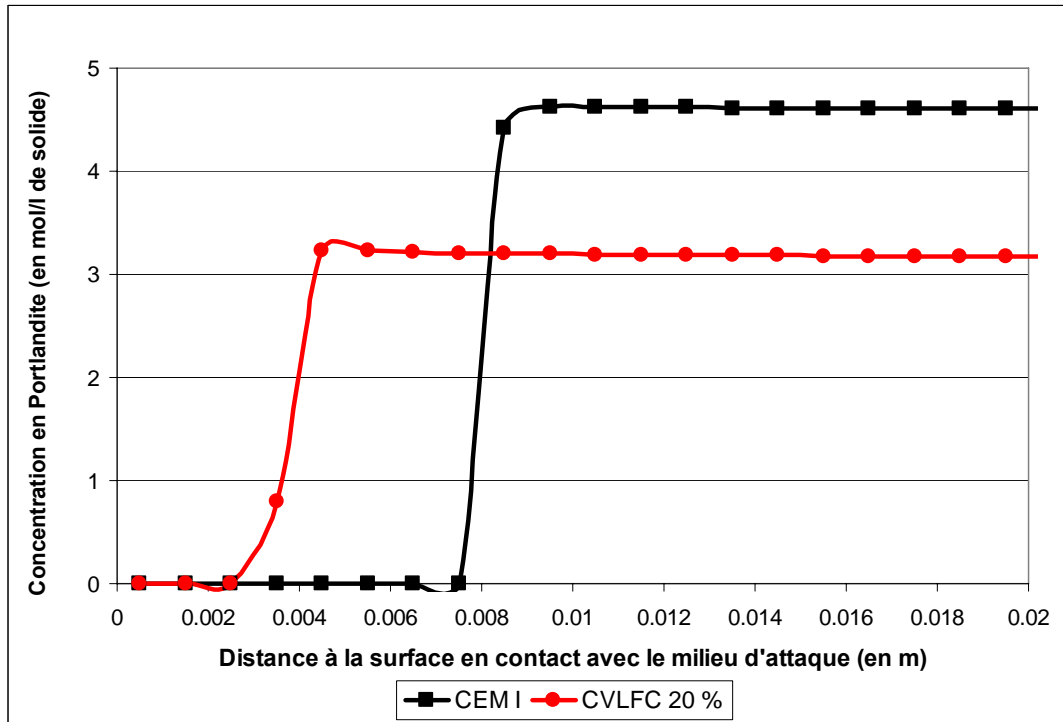
Figure 112 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate de calcium hydraté, et Monosulfoaluminate de calcium hydraté dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Les résultats obtenus pour les phases secondaires (Figure 112) peuvent être rapprochés de ceux obtenus avec le laitier :

- Les résultats sont qualitativement proches de ceux obtenus avec les simulations utilisant les données numériques issues du VCCTL.
- On ne note pas de présence de calcite à cause de l'avancée insuffisante du front de dégradation.
- Le front de dégradation est nettement moins avancé qu'avec les données numériques issues du VCCTL (1.5 mm contre 5.5 mm avec les données numériques pour l'hydrogrenat). Le front est si peu avancé qu'il n'y a pas de zone de disparition totale de l'hydrogrenat.

Le front de dégradation est inférieur à celui obtenu pour le système au laitier (1.5 mm contre 2.5 mm avec le laitier pour l'hydrogrenat).

**Comparaison avec le CEM I et le mélange contenant 20% de laitier**



*Figure 113 Profils d'évolution de la Portlandite dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue de mélange contenant 20 % de CVLFC et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion*

Pour les résultats quantitatifs sur la dégradation de la Portlandite (Figure 113) les mêmes observations qu'avec le laitier peuvent être faites :

- Le front de dégradation de Portlandite dans le système issu du mélange à 20 % de CVLFC est moins avancé que dans celui issu du CEM I (4.5 mm contre 8.5 mm pour le CEM I).
- Le front de dégradation de Portlandite est également moins avancé que pour le système au laitier (4.5 mm contre 6.5 mm avec le laitier).

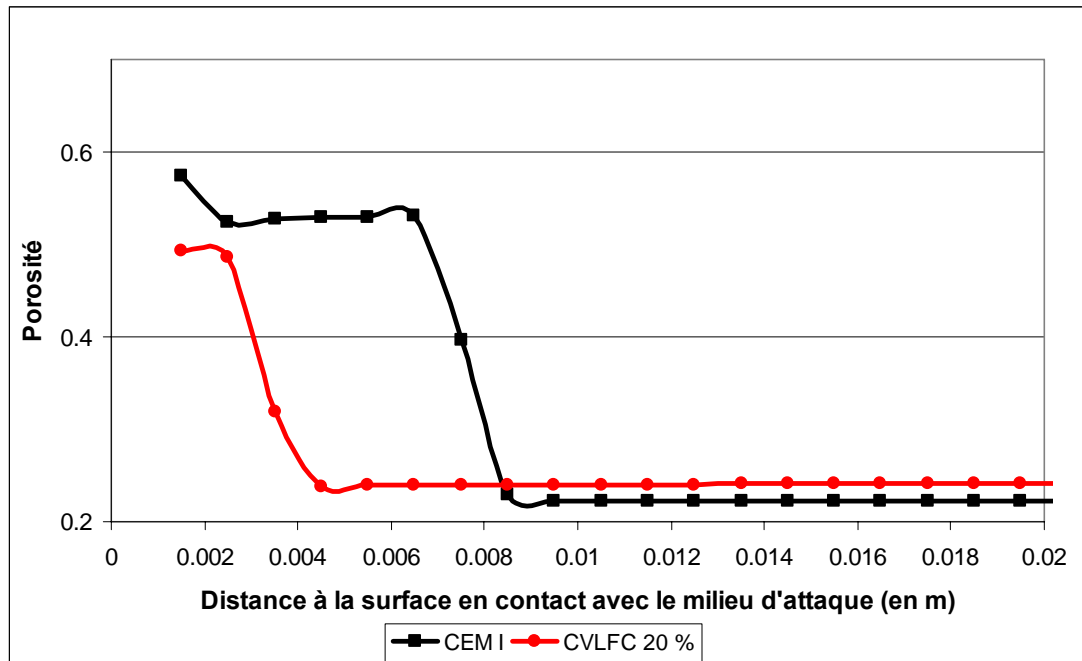


Figure 114 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

L'évolution de la porosité (Figure 114) amène aux mêmes observations que dans le cas du laitier :

- La porosité atteinte dans la zone dégradée pour le système issu du mélange à 20 % de CVLFC est inférieure à celle du système issu du CEM I pour les mêmes raisons que dans le cas du laitier.
- La porosité de la zone de dégradation du système issu du mélange à 20 % de CVLFC est équivalente à celle du système contenant la même proportion de laitier. Ceci s'explique par l'équilibre entre d'une part une quantité de Portlandite initiale moins élevée mais d'autre part une porosité initiale plus élevée.

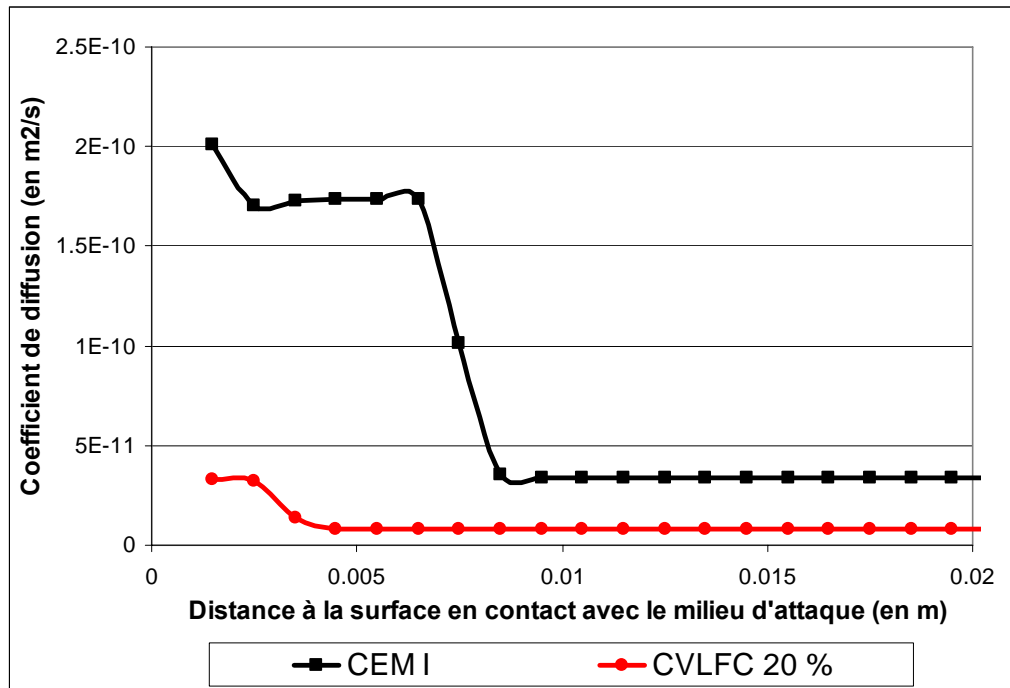


Figure 115 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une dégradation de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC et pâte issue du CEM I ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Les mêmes observations que dans le cas du laitier peuvent être faites à propos de l'évolution des coefficients de diffusion (Figure 115). D'autre part, le coefficient de diffusion dans le système issu du mélange à 20 % de CVLFC reste toujours inférieur à celui du système issu du mélange à 20 % de laitier. Ceci s'explique par une valeur initiale plus faible et une création de porosité moins importante.

Les nouveaux résultats des simulations effectuées à l'aide de données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion initiaux semblent donc indiquer que la CVLFC à un taux de substitution de 20 % a un effet favorable pour la résistance à la lixiviation. Cet effet semble être meilleur que celui du laitier au même taux de substitution toutefois, l'absence de références issues de la littérature nous amène à considérer avec prudence la valeur quantitative de ces résultats.



### 2.3.3.2.2 Lixiviation d'un mélange contenant 20 % de CVLFC par un solution saturée de gypse

Sur la Figure 116 et la Figure 117, divers profils d'évolution de données dans la pâte de ciment issue du ciment contenant 20% de CVLFC pour 10 ans d'attaque sulfatique sont présentés.

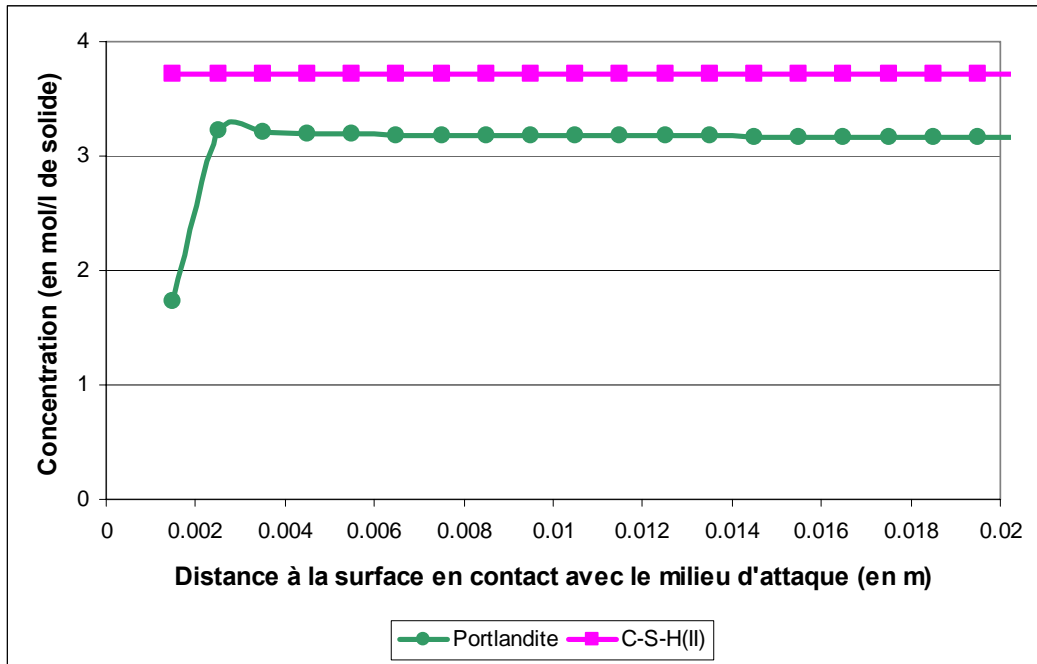


Figure 116 Profil d'évolution des phases Portlandite et C-S-H(II) dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Pour les phases majoritaires (Figure 116), il peut être observé que :

- Deux des phases présentes sont les mêmes que pour la lixiviation en eau pure (Portlandite et C-S-H (II) (C/S = 1.7).
- Le front de dégradation de la Portlandite pénètre sur une profondeur très faible (2.5 mm). Le C-S-H (II) n'est pas encore dégradé.
- Contrairement aux cas des attaques sulfatiques des systèmes au CEM I et au laitier, il n'y a pas de précipitation de gypse ni de C-S-H (I) (C/S = 1.1). Ceci est dû à la très faible pénétration du front de dégradation car ces phases se forment dans la zone dégradée.
- Comme dans le cas du CEM I et du laitier, le front de dégradation de la Portlandite est moins avancé dans le cas de l'attaque sulfatique que dans le cas de la lixiviation en

eau pure (2.5 mm contre 4.5 mm pour la lixiviation).

- L'épaisseur de Portlandite dégradée est moins importante que dans le cas du système avec un taux de substitution en laitier de 20 %. 2.5 mm ici contre 4.5 mm pour le système au laitier.

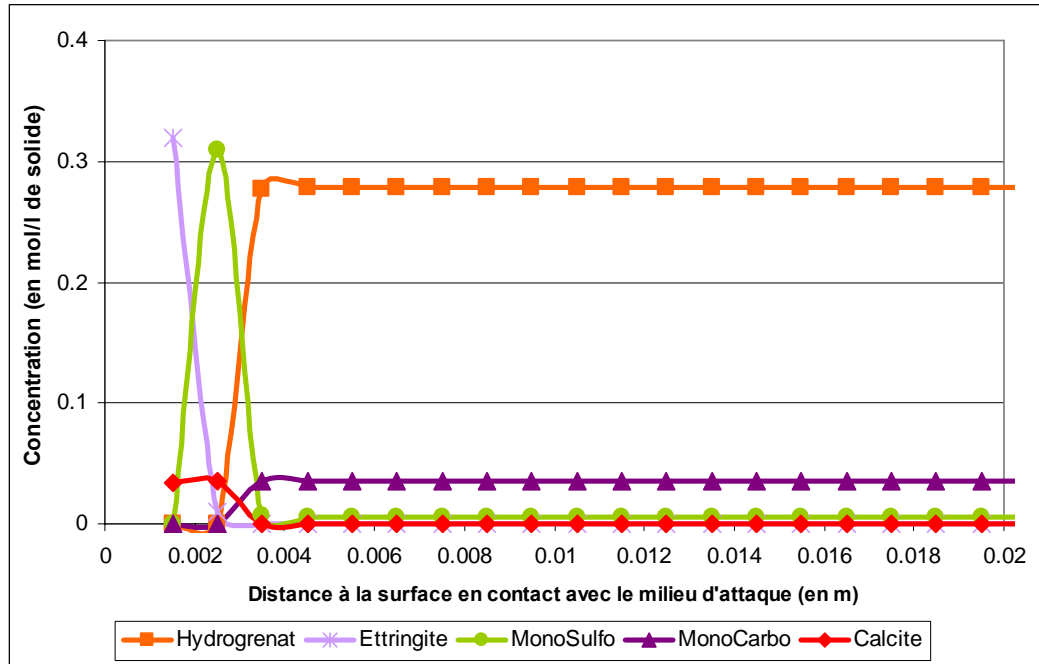


Figure 117 Profil d'évolution des phases secondaires (Hydrogrenat, Monocarboaluminate de calcium hydraté, Monosulfoaluminate de calcium hydraté, Calcite et Ettringite dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Pour les phases secondaires (Figure 117) :

- Les phases qui étaient impliquées dans l'attaque sulfatique du CEM I (ettringite, hydrogrenat, monocarboaluminate de calcium hydraté, monosulfoaluminate de calcium hydraté, calcite) sont retrouvées. Les allures d'évolution et les positions relatives des différentes courbes entre elles sont également les mêmes que dans le cas du CEM I. Les phénomènes intervenant sont donc les mêmes.
- On observe cependant une différence notable avec le CEM I et le laitier H.F. Le comportement du monosulfoaluminate de calcium hydraté est différent. Alors que ce dernier est initialement en quantité très faible dans le système, on assiste à un pic de précipitation assez important (0.3 mol/l de solide) dans la zone de transition entre la formation de l'ettringite et la zone de disparition de l'hydrogrenat et du monocarboaluminate de calcium hydraté. L'explication de cette précipitation repose

sur les mêmes hypothèses que celles faites pour le CEM I. La précipitation était alors moins importante. L'intensité du pic s'explique ici par la quantité d'hydrogrenat très importante qui se dissout.

- Comme dans le cas du CEM I et du laitier, on voit que le front de formation de l'ettringite est plus avancé que le front de dissolution de la Portlandite.

### Comparaison avec le CEM I et le mélange contenant 20% de laitier

Pour la formation d'ettringite, la Figure 118 permet d'observer que :

- Le front de pénétration de l'ettringite dans le système incorporant 20 % de CVLFC est très inférieur à celui qui est observé pour le système contenant uniquement du CEM I (2.5 mm contre 8.5 mm pour le CEM I).
- La quantité d'ettringite formée localement dans la zone de précipitation maximale est très supérieure pour le système issu du mélange à 20 % de CVLFC (0.32 mol/l de solide contre 0.19 mol/l de solide pour le CEM I). Cette quantité est donc également supérieure à ce qui a pu être observé pour le laitier.
- Le front de précipitation de l'ettringite est moins avancé que dans le cas du laitier.

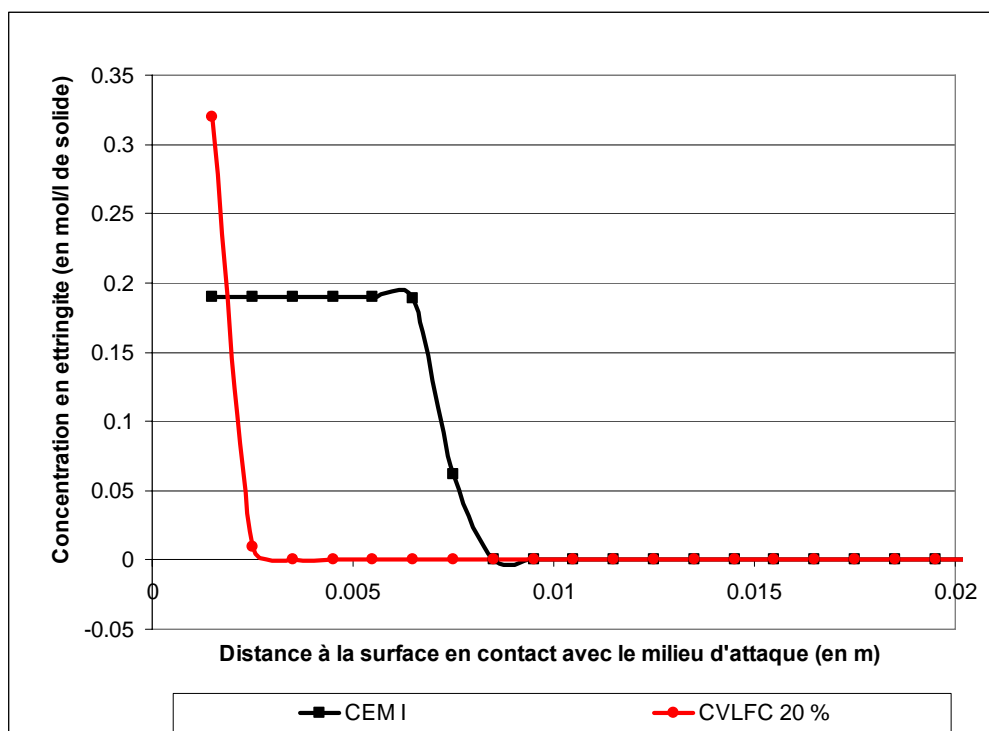


Figure 118 Profils d'évolution de l'ettringite dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

L'étude de l'évolution de la porosité (Figure 119) montre que :

- Les allures d'évolution de la porosité sont différentes pour les deux systèmes. Dans le cas du système issu du mélange à 20 % de CVLFC, on ne constate qu'une zone de diminution de la porosité. Ceci est lié à la très faible profondeur affectée par l'attaque sulfatique. La Figure 116 a montré qu'il n'y avait pas de zone de dissolution totale de la Portlandite. La porosité créée par ce phénomène est donc moins importante. D'autre part, l'ettringite précipite en quantité importante sur la zone affectée. Ce phénomène est donc le seul majoritaire observé et il entraîne donc une diminution de la porosité. C'est ce qui est observé pour le système CEM I dans la zone de précipitation seule de l'ettringite.
- La porosité minimale atteinte pour le système issu du mélange à 20 % de CVLFC semble être inférieure à celle observée pour le système CEM I.

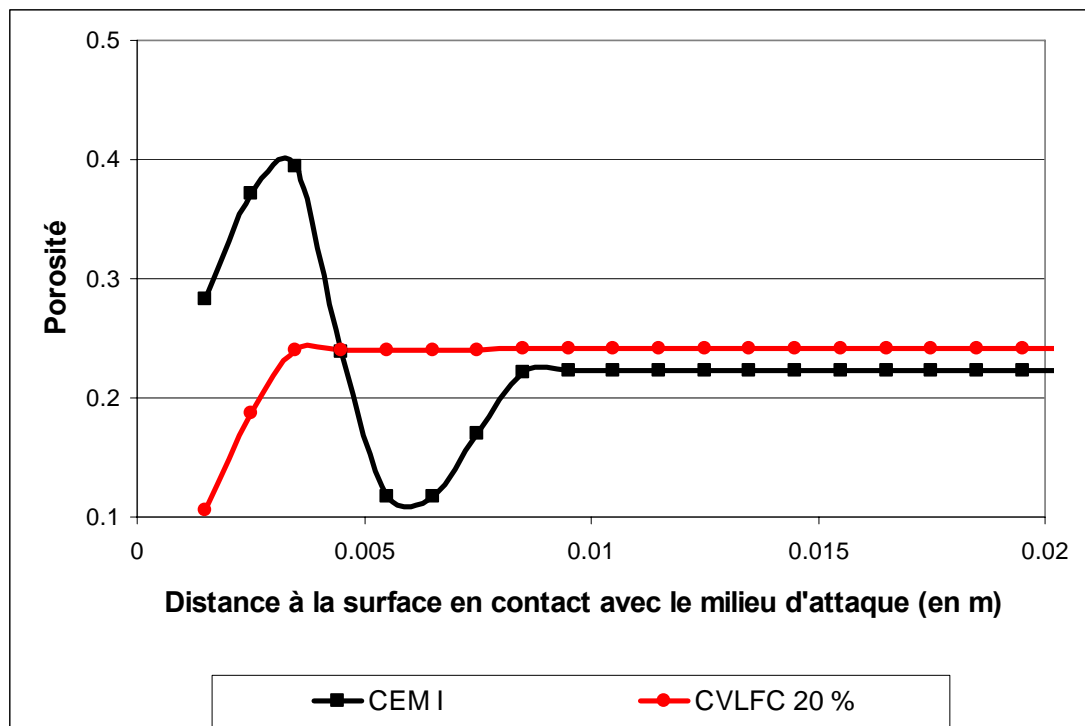


Figure 119 Profils d'évolution de la porosité dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

Pour les coefficients de diffusion (Figure 120), il peut être observé que :

- L'allure d'évolution du coefficient de diffusion suit celle de la porosité pour les deux

systèmes.

- Le coefficient de diffusion du système issu du mélange à 20 % de CVLFC reste toujours inférieur à celui du système issu du CEM I.

La faible valeur du coefficient de diffusion observée pour le système issu du mélange à 20 % de CVLFC est cohérente avec les observations des très faibles profondeurs d'échantillon affectées par l'attaque sulfatique.

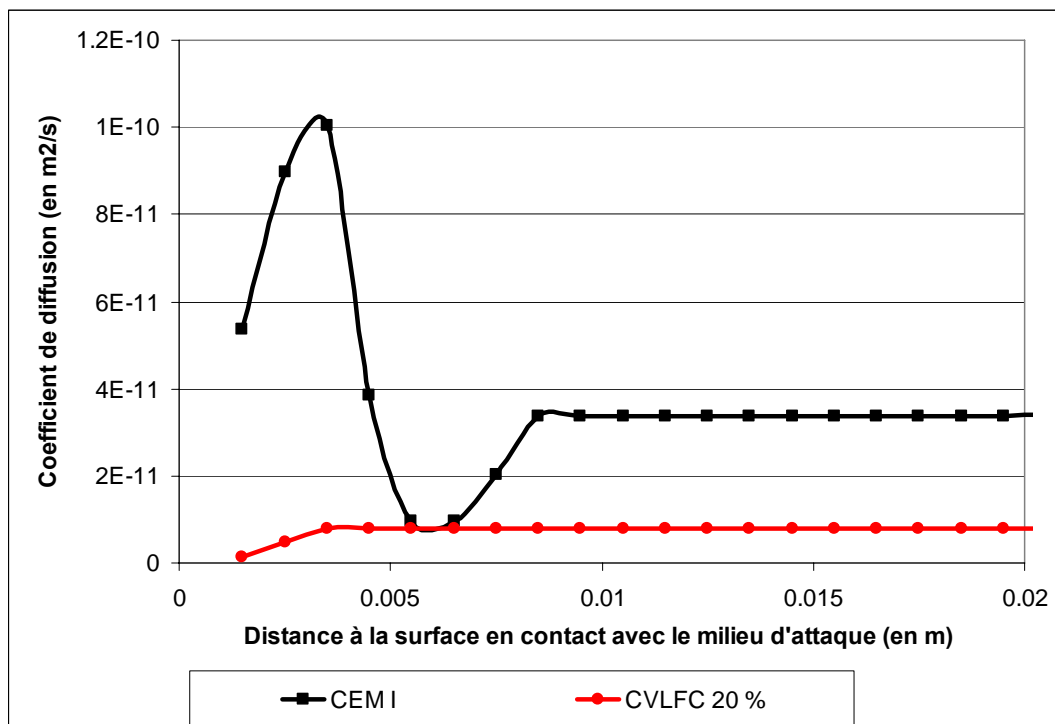


Figure 120 Profils d'évolution du coefficient de diffusion dans une pâte âgée de 28 jours pour une attaque sulfatique de 10 ans simulée avec HYTEC ; Pâte issue d'un mélange contenant 20% de CVLFC ; Données expérimentales pour la porosité et le coefficient de diffusion

L'analyse des données précédentes nous permet de juger la valeur de l'ajout CVLFC vis-à-vis de l'attaque sulfatique pour un taux de substitution dans la pâte de ciment de 20 %. A ce taux la CVLFC présente un résultat mitigé en effet :

- La profondeur affectée par l'attaque sulfatique est très inférieure à celle qui est obtenue avec le système au CEM I. La CVLFC a donc sur ce point là un effet bénéfique.
- Dans la zone affectée, la quantité d'ettringite formée localement est plus importante que pour le système au CEM I. De ce point de vue, la CVLFC présente donc plus de

risques d'apparition d'endommagement à cause de l'expansion causée par la cristallisation localisée d'ettringite.

Vis-à-vis de l'attaque sulfatique, la CVLFC semblerait donc être globalement moins bénéfique que le laitier H.F.

### 2.3.3.3 Conclusion

En conclusion finale de la mise en pratique de la troisième étape sur nos deux ajouts, on peut donc énoncer les résultats suivants :

- La mise en pratique de la troisième étape dans le cadre de la méthode SNAS complète n'est pour l'instant pas possible. Les valeurs de porosité et de coefficient de diffusion calculées à partir des microstructures issues du VCCTL modifié ne sont pas pertinentes. Il conviendrait donc d'utiliser des microstructures ayant des voxels plus petits afin de savoir si ce problème est dû à l'échelle ou bien à la nature même du code générant cette microstructure. De plus le passage des données de l'étape 2 à l'étape 3 et notamment la conversion des phases entre le VCCTL et HYTEC pourrait encore être affiné.
- Toutefois la méthode a pu être appliquée sur un taux de substitution de 20% en utilisant des valeurs expérimentales de porosité et du coefficient de diffusion. Ainsi l'incorporation des deux ajouts dans le ciment s'est révélée bénéfique vis-à-vis de la résistance de la pâte de ciment à la lixiviation par l'eau pure. Par contre dans le cas d'une lixiviation par une solution saturée en gypse, l'incorporation de laitier H.F. semble être très bénéfique alors que l'incorporation de CVLFC semble avoir un effet plus mitigé à cause de la précipitation massive d'ettringite dans la zone la plus externe des échantillons.

## CONCLUSION

Cette deuxième partie était consacrée à la démonstration de la faisabilité de la méthode SNAS présentée dans la première partie.

La méthodologie a tout d'abord été appliquée sur le CEM I afin de valider son existence en tant qu'outil fonctionnel et aussi afin d'avoir une référence pour comparer l'effet des ajouts. Les résultats obtenus par les diverses simulations effectuées avec les outils numériques adaptés de la méthodologie ont montré une très bonne cohérence avec les résultats expérimentaux (qu'ils soient issus du travail de thèse ou de la littérature). Cette bonne cohérence se retrouve tant sur les aspects qualitatifs que quantitatifs.

La fonctionnalité de la méthodologie ayant été démontrée nous l'avons alors appliquée sur divers ciments réalisés à partir de CEM I et de chacun des deux ajouts ; laitier H.F. et CVLFC. Les résultats obtenus nous ont permis de valider la valeur discriminante de la méthodologie d'un point de vue qualitatif. En effet, pour chacune des étapes, nous avons pu mettre en évidence des différences significatives entre les différents ciments et notamment entre les deux ajouts même si l'application de la troisième étape n'a pu être que partiellement réalisée en se limitant à un seul taux de substitution en ajout.

Les tendances pour les résistances mécaniques à la compression restent cohérentes avec les résultats expérimentaux malgré la simplicité de l'approche utilisée. Néanmoins le code VCCTL modifié n'est pas bien adapté à des ajouts ayant une cinétique réactionnelle plus rapide à long terme comme cela est le cas pour le laitier H.F. De plus, la représentativité de la microstructure numérique générée reste sujette à caution certainement aussi à cause d'une taille de voxels trop grande. Ceci a conduit à des valeurs de porosité totale et donc du coefficient de diffusion trop élevées par rapport aux valeurs expérimentales. Ainsi l'étape 3 n'a pas pu utiliser que des données générées par simulation lors de l'étape 2. Néanmoins l'utilisation de données expérimentales complémentaires a permis d'établir des différences entre les deux ajouts et aussi vis-à-vis du CEM I.

Cependant, pour faciliter la discrimination entre les ajouts et donc la décision vis-à-vis du potentiel d'un ajout, il est possible d'utiliser les résultats obtenus à chaque étape comme

critères dans un arbre de décision. Avec la méthode SNAS actuelle, nous allons proposer ci-après un arbre de décision basé sur les trois étapes. En effet la méthode SNAS n'indique pas quels sont les critères qui peuvent être retenus pour discriminer les ajouts pour chacune des étapes. D'autre part, comme on l'a déjà expliqué, en fonction des résultats obtenus par un ajout pour une étape donnée, la décision concernant cet ajout ne se limite pas à "retenu ou rejeté", il y a une palette de résultats qui vont conférer à l'ajout des propriétés plus ou moins bonne vis à vis de l'aspect étudié, sachant que deux paramètres additionnels peuvent faire varier ce résultat ; la quantité d'ajout et sa réactivité. C'est pour cela que l'on peut utiliser un arbre de décision qui nous permet sur la globalité de la méthode de juger du potentiel d'un ajout en lui attribuant un nombre de points. Ce barème de points est arbitraire et peut être modifié par l'utilisateur en fonction des objectifs. Pour chaque étape, on note ainsi l'ajout en lui attribuant de 1 à 5 points en fonction de sa plus ou moins grande pertinence vis-à-vis des effets recherchés pour l'étape.

Les composantes de l'arbre sont représentées de la Figure 121 à la Figure 123 respectivement pour chaque étape. La partie de l'arbre de décision associée à la première étape (Figure 121) est basé sur la compatibilité chimique de l'ajout en classant ce dernier à partir de différentes questions.

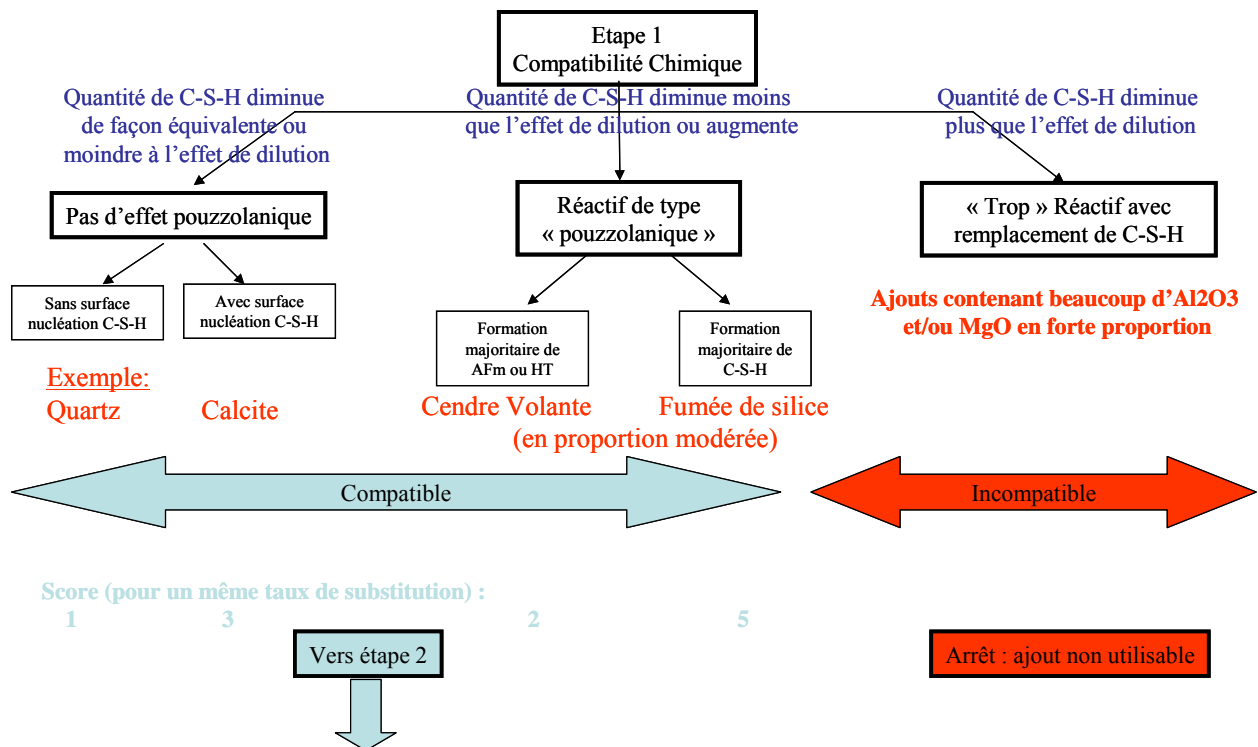


Figure 121 Arbre de décision associé à la première étape de la méthode SNAS



La première série de questions concerne essentiellement l'action sur la quantité de C-S-H par rapport à un simple effet de dilution. C-S-H est en effet la phase présente en plus grande quantité dans la pâte de ciment hydratée et est particulièrement importante puisque responsable de l'essentiel de ses propriétés mécaniques. L'effet le plus négatif qui peut être obtenu est une réaction de l'ajout conduisant à la formation d'une phase au détriment de C-S-H. Ce peut être le cas par exemple avec des ajouts contenant beaucoup de magnésium pouvant entraîner la formation de M-S-H. Dans ce cas là, l'ajout est rejeté car inadapté.

Deux autres effets ayant pour conséquence de maintenir l'ajout en lice pour la deuxième étape de la méthodologie peuvent être obtenus. Le premier étant une action obtenue avec des ajouts de type « pouzzolanique ». Avec ce type d'ajout, la quantité globale de C-S-H formée peut être supérieure à ce qu'elle serait dans le ciment sans l'ajout, comme par exemple avec de la fumée de silice. Cet effet qui est le plus bénéfique, conduit au score maximal pour cette première étape soit 5 points. Avec les ajouts ayant un effet pouzzolanique, l'effet bénéfique peut également être moindre et ne pas conduire au final à une quantité de C-S-H supérieure à ce qu'elle serait avec l'effet de dilution. C'est ce que l'on peut observer avec des ajouts pouzzolaniques peu réactifs. Dans ce cas là, on attribue 2 points à l'ajout.

Le deuxième effet favorable de l'ajout est une absence d'effet pouzzolanique ; donc un ajout inerte chimiquement mais qui a un effet sur la microstructure. Dans ce cas, l'ajout offre des sites de nucléation au C-S-H ce qui a comme conséquence d'augmenter la quantité de C-S-H produite par rapport à un effet de dilution. C'est ce que l'on peut observer avec des ajouts de type calcite. L'ajout obtient un score de 3 points. Cet effet est mieux noté que le second des ajouts pouzzolaniques car les propriétés mécaniques de la microstructure s'en trouvent améliorées dès le début de l'hydratation contrairement à des réactions pouzzolaniques qui sont plutôt lentes. Dans le dernier cas, l'ajout n'offre pas de site de nucléation au C-S-H et n'augmente pas la quantité de C-S-H par rapport à un effet de dilution. L'ajout est quasi inerte. C'est le cas par exemple du quartz. Dans ce cas le moins favorable, l'ajout n'obtient qu'un point pour notre méthodologie.

Pour notre première étape, nous avons vu que les deux ajouts avaient tendance à accroître la formation de C-S-H dans le système. Nous leur attribuons donc 5 points chacun pour cette étape.

La Figure 122 présente l'arbre de décision associé à la deuxième étape.

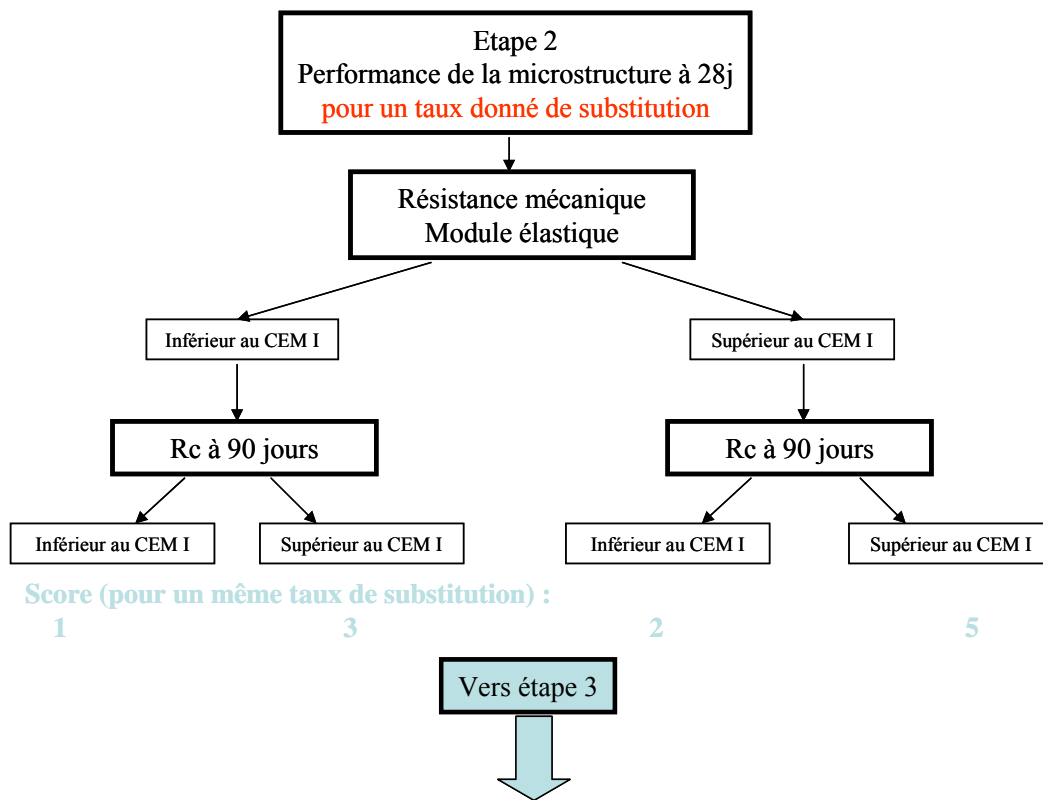


Figure 122 Arbre de décision associé à la deuxième étape de la méthode SNAS

Sur cette figure, on voit que le critère discriminant principal pour l'ajout est la résistance mécanique à la compression de mortiers normalisés. Si la présence d'ajout confère une résistance à la compression à 28 jours supérieure à celle du matériau dont le ciment constitutif est uniquement à base de CEM I, alors cet ajout se classera dans la catégorie la plus favorable pour les critères d'évaluation de l'étape 2 de la méthodologie. Néanmoins cet aspect moyen terme est modulé par la prise en compte de la résistance à la compression à 90 jours afin de mettre en valeur les réactions pouzzolaniques lentes.

Il est aussi intéressant de noter qu'il n'y a pas de critère d'exclusion sur l'arbre de décision présenté pour cette deuxième étape. Toutefois, si le matériau issu du ciment contenant l'ajout présente des propriétés mécaniques trop faibles et notamment inférieures à 32.5 MPa (Norme NF-EN-196-1 [9]), l'ajout pourra être éliminé dès cette étape. Ceci repose aussi sur le type d'utilisation du ciment avec ajout qui ne nécessite pas forcément 32.5 MPa à 28 jours...

Au niveau de l'attribution des points, l'ajout dont la présence dans le ciment conduira à un matériau présentant de meilleures qualités par rapport au CEM I pour les résistances mécaniques aux deux échéances se verra attribuer un score maximal de 5 points. Celui qui au contraire conduira à un matériau inférieur aux deux échéances se verra attribuer le score le plus faible de 1.

Pour les mortiers préparés à partir des divers mélanges incluant nos deux ajouts, nous avons vu que les résistances mécaniques à la compression étaient supérieures à celles des mortiers constitués de CEM I uniquement pour des échéances supérieures à 28 jours. La seule exception est le mortier issu du mélange contenant 30 % de CVLFC qui reste inférieur au CEM I même à 90 jours. Nous considérons donc que nos ajouts conduisent à des matériaux avec des résistances à la compression égales ou supérieures à celle du CEM I pour 28 et 90 jours à l'exception du mélange à 30% de CVLFC. Ce dernier a une valeur de résistances à la compression inférieure à 28j et supérieure à 90j pour la simulation numérique (ce résultat est opposé expérimentalement). Au vu de ces résultats, chaque ajout obtient 5 points pour l'étape 2 avec l'exception du taux d'incorporation de 30% de CVLFC qui ne recueille que 3 points.

Le dernier arbre décisionnel pour l'évaluation associée à la troisième étape est présenté sur la Figure 123. L'évaluation de la résistance à la dégradation chimique se fait sur des pâtes de ciment âgées de 28 jours. Comme dans l'étape 2, il est possible de compléter la méthode avec des analyses portant sur des pâtes à des échéances supérieures à 28 jours.

Pour la lixiviation à l'eau pure la caractéristique analysée est l'épaisseur de matériau lixiviée. Un ajout très favorable produira un matériau dont l'épaisseur lixiviée est inférieure à celle d'un matériau issu d'un ciment CEM I, signe d'une plus grande résistance à cette dégradation. Pour l'attaque sulfatique, ce sont les quantités de gypse et d'ettringite formées qui sont considérées. Un ajout très favorable produira un matériau qui formera moins de ces deux phases qu'un matériau à base de ciment CEM I. La formation de ces deux phases dans la pâte de ciment est en effet souvent délétère vis-à-vis de ses propriétés mécaniques. Un ajout étant très favorable vis-à-vis de ces deux critères se verra attribuer un score maximal de 5 points. Un ajout défavorable sur ces deux mêmes critères se verra attribuer le score minimal de 1 point. Pour les ajouts favorables sur l'un des deux critères, ce sont ceux qui le seront vis-à-vis de l'attaque sulfatique qui se verront attribuer le second meilleur score avec 3 points. La

formation d'ettringite et de gypse étant jugée plus néfaste pour le matériau que la simple lixiviation.

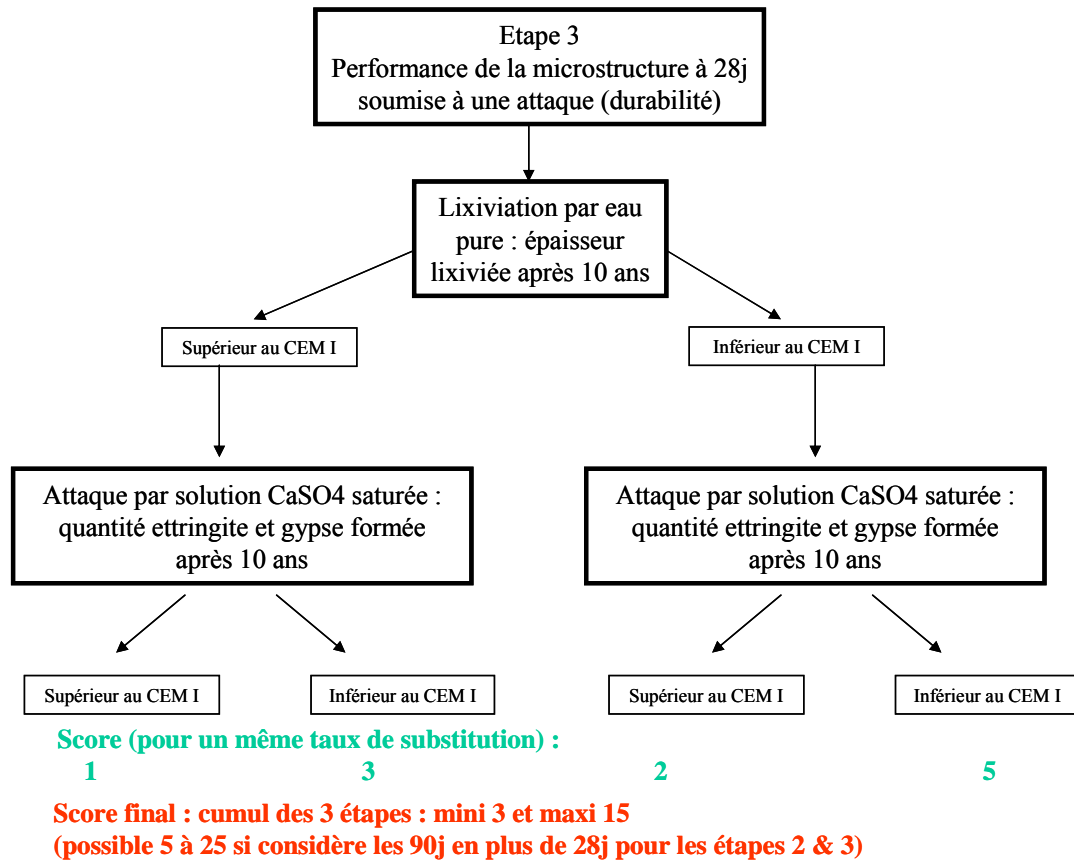


Figure 123 Arbre de décision associé à la troisième étape de la méthode SNAS

Dans le cas de la lixiviation par l'eau pure pour les deux systèmes avec 20% d'ajout, nous avons constaté que l'épaisseur lixiviée était moins importante que dans le cas du système issu du CEM I. Dans le cas de l'attaque sulfatique, nous avons cette fois vu des résultats différents entre le système issu du mélange à 20 % de laitier H.F. et celui issu du mélange à 20 % de CVLFC. Dans le cas du laitier, la quantité d'ettringite formée localement est inférieure à ce que l'on observe avec le CEM I. L'ajout récolte donc 5 points pour cette étape à ce taux de substitution. Dans le cas de la CVLFC, la quantité d'ettringite formée localement est supérieure à ce que l'on observe avec le CEM I. L'ajout récolte donc 2 points pour cette étape.

Au final, après application complète de la méthodologie, le laitier H.F. au taux de substitution de 20 % recueille 15 points sur 15 et se positionne comme un excellent ajout potentiel. Le taux de substitution de 20 % pour la CVLFC recueille 12 points sur 15 et se

positionne comme un ajout potentiellement intéressant.

L'arbre décisionnel proposé ainsi que les barèmes associés aux différentes propriétés induites par la présence des ajouts ne sont pas figés. Ce qui est proposé ici est une illustration des perspectives d'emploi de la méthodologie en tant qu'outil pratique. En fonction des propriétés recherchées pour un ciment incluant un ajout donné, l'utilisateur pourra modifier le barème à sa convenance et compléter l'arbre de décision par d'autres critères.



## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

### Conclusion Générale

Le travail réalisé durant la thèse avait pour but de mettre au point une méthodologie permettant de sélectionner des ajouts potentiels pour réaliser de nouveaux ciment avec ajouts minéraux. Cette dernière devait être rapide et donc avoir un recours maximum aux outils numériques en remplacement de l'expérimental traditionnel.

La méthode de sélection de nouveaux ajouts par simulation « SNAS » proposée a permis d'atteindre cet objectif de façon qualitative même si des améliorations nombreuses sont encore nécessaires pour arriver à des critères de sélection plus quantitatifs. D'autre part cette méthode est facilement évolutive. Actuellement elle est basée sur trois étapes successives associées à des outils de simulation spécifiques afin d'évaluer la compatibilité chimique de l'ajout et son effet sur la microstructure et ses propriétés dont la durabilité. Ainsi la méthode SNAS se révèle particulièrement innovante de par l'étendue des propriétés de la pâte de ciment considérées qui demandent généralement des études séparées.

Le choix des logiciels pour chaque étape a été conduit par l'utilisation des codes les plus performants disponibles et la possibilité de faire communiquer ces derniers entre eux. Néanmoins il a fallu adapter ces logiciels pour les utiliser sur des ciments ayant des ajouts quelconques. Nous avons en particulier réalisé :

- un gros travail de modification du code source du logiciel retenu pour la deuxième étape de la méthodologie,
- la définition des protocoles d'interaction entre les différents logiciels afin de les utiliser en synergie dans le cadre de la méthodologie. Ceci essentiellement dans le cadre du passage de la deuxième à la troisième étape de la méthodologie avec le transfert de données entre le VCCTL et HYTEC.
- la calibration des différents logiciels définie à partir des données expérimentales.

Ce travail effectué, nous avons testé la validité de la méthode SNAS en la mettant en pratique et en la confrontant à des résultats expérimentaux. Pour ce faire, nous avons tout

d'abord appliqué la méthode complète sur une pâte de CEM I afin de vérifier la faisabilité de sa mise en pratique et d'avoir une référence vis-à-vis des propriétés à comparer avec les ciments avec ajouts. Les résultats obtenus ont été très satisfaisants tant sur les aspects qualitatifs que sur les aspects quantitatifs, avec une très bonne cohérence avec les résultats expérimentaux.

Nous avons ensuite appliqué la méthode sur les deux ajouts retenus (un laitier H.F. et une cendre volante de lit fluidisé circulant (CVLFC)) en étudiant divers mélanges composés de CEM I et de l'un de ces deux ajouts à différents pourcentages. Cette fois-ci, le but était de tester la méthodologie dans son rôle principal d'outil discriminant vis-à-vis d'un ajout potentiel. Cette capacité discriminante devait s'exprimer entre différents ajouts « candidats » mais également entre différents pourcentages de substitution au CEM I dans le ciment pour un même ajout. Les résultats obtenus pour chacune des trois étapes de la méthode SNAS ont montré qu'elle possédait le pouvoir discriminant souhaité. Cependant, si les résultats obtenus à l'aide des outils numériques se sont montrés qualitativement cohérents avec les données expérimentales de validation issues de la littérature ou des travaux effectués, ils se sont révélés insuffisants sur le plan quantitatif. Ceci essentiellement dans le cas de l'étape 2 au niveau de l'estimation de la porosité et du coefficient de diffusion calculés à partir des microstructures issues du VCCTL. Ainsi l'étape 3 a aussi été concernée par ces difficultés puisqu'elle utilise ces données issues de l'étape 2. Afin de tout de même valider la troisième étape, nous avons fait le choix d'utiliser des données expérimentales à la place des données numériques issues de la deuxième étape. Les simulations effectuées sur des systèmes à un taux de substitution de 20 % ont donné des résultats satisfaisant tant sur le plan qualitatif que quantitatif indiquant que la cendre volante de lit fluidisé circulant avait un bon potentiel en tant qu'ajout.

### **Perspectives**

Le présent travail pose donc les fondations sur lesquelles pourront s'appuyer de futurs travaux qui permettront d'atteindre le but final du développement de la méthodologie et d'en faire un outil prédictif pour le choix d'un ajout. Plusieurs voies de progrès sont possibles ; d'une part utiliser de nouveaux logiciels plus performants que ceux utilisés quand ces derniers seront disponibles et d'autre part ajouter des étapes dans la méthode SNAS pour tester d'autres paramètres comme les paramètres environnementaux.



Toutefois à moyen terme plusieurs points de la méthode SNAS pourraient être améliorés pour fiabiliser cette dernière :

- effectuer des études poussées de sensibilité des résultats à la modification de certains paramètres afin de limiter l'erreur engendrée par les approximations effectuées. On peut par exemple imaginer mener des études expérimentales plus poussées permettant de lever l'incertitude engendrée par le choix d'une constante de temps unique pour la simulation de l'hydratation de pâte de ciment comportant différents pourcentages d'ajouts avec le VCCTL. La même démarche peut-être envisagée pour le choix de la réactivité R actuellement considérée comme unique quel que soit le taux de substitution en ajout dans le ciment.
- essayer d'améliorer les résultats obtenus en affinant par exemple la microstructure générée par le VCCTL en utilisant des voxels plus petits afin de mieux prendre en compte l'impact des réactions pouzzolaniques sur la porosité totale mais surtout la distribution poreuse afin d'avoir de meilleures valeurs du coefficient de diffusion,
- améliorer l'idée de l'utilisation de phases « indifférenciée » pour l'anhydre et l'hydrate issu de l'ajout. Au lieu de ne considérer qu'une seule phase « indifférenciée », plusieurs peuvent être utilisées pour chaque ajout. Ainsi, un ajout composé de plusieurs phases pourra être découpé en plusieurs phases « indifférenciées » qui elles mêmes pourraient être composées de plusieurs phases (comme dans le modèle actuel) ou d'une seule. Ceci permettra de modéliser plus fidèlement l'ajout. Ce découpage sera aussi valable pour la phase hydrate. Les rééquilibrages se feraient encore en utilisant des équations simples déjà présentes dans le modèle :
  - Les différentes phases « indifférenciées » seraient réparties, en fonction de la nature de l'ajout, soit au sein d'un même grain d'ajout (comme les phases du clinker), soit entre différents types de grain.
  - Les réactivités des diverses phases indifférenciées seraient différentes et ne précipiteraient plus forcément en surface des grains d'anhydre mais pourraient migrer.
  - Les lois de dissolution destinées à simuler la réactivité pourraient être complexifiées avec des lois variables en fonction du temps et non plus une valeur de réactivité fixe comme dans le modèle modifié actuel.

- prendre en compte la notion du « gypsage optimum » des pâtes de ciment contenant l'ajout. En effet, dans les mélanges réalisés, l'apport en gypse était dû au CEM I seul. Avec l'augmentation du taux d'incorporation d'ajout dans les mélanges, le taux de gypse diminuait par effet de dilution,
- générer des microstructures réalistes de mortier à partir des microstructures de pâtes de ciment pour ne plus devoir utiliser des relations empiriques pour estimer la résistance à la compression.

L'étape 3 peut également donner matière à amélioration. Cette amélioration est centrée sur une interaction plus poussée entre le VCCTL et HYTEC afin de combiner au mieux leurs capacités. Dans l'état actuel, HYTEC utilise des données d'entrée issues du VCCTL pour générer les systèmes sur lesquels il travaille. L'interaction est donc unidirectionnelle et n'a lieu qu'une seule fois. L'amélioration envisagée consiste à dépasser le stade de l'interaction pour établir un véritable couplage entre les deux logiciels. Le principe repose sur l'utilisation d'un maillage réalisé par un assemblage de plusieurs microstructures 3D de pâte du ciment obtenues avec le VCCTL (Figure 124).

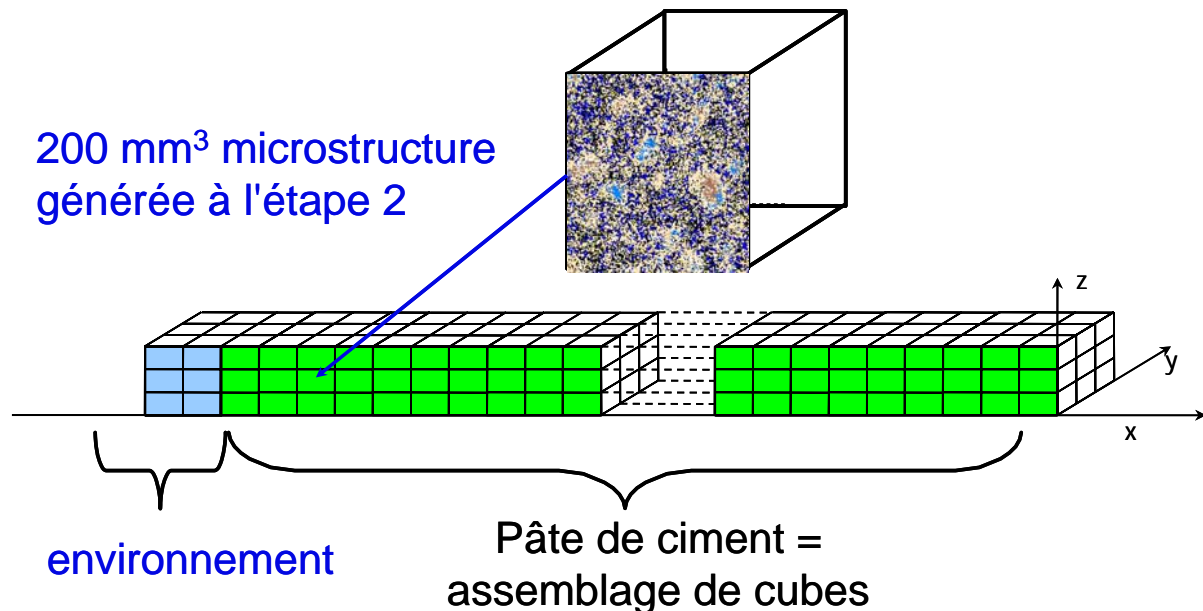


Figure 124 Assemblage de microstructures 3D destiné à étudier la durabilité d'une pâte de ciment

A chaque pas de temps de calcul de dégradation, HYTEC permet d'avoir, pour chaque constituant soluble, son évolution spatiale et temporelle :  $C_i(x, t)$  mais également les quantités

des solides précipités, dissous et adsorbés. Comme on l'a déjà vu, HYTEC prend en compte l'évolution spatiale et temporelle du coefficient de diffusion :  $D_i(x, t)$ , en utilisant une loi d'Archie modifiée qui relie le coefficient de diffusion à la porosité. HYTEC recalcule la porosité à chaque pas de temps en prenant en compte les quantités de phases formées et dissoutes. La dissolution d'une quantité de phase  $x$  augmentera donc la porosité et ainsi le coefficient de diffusion selon la loi d'Archie. Or, la réalité est plus complexe puisqu'en fonction de la localisation de cette porosité additionnelle et de sa connectivité, la variation de la valeur du coefficient de diffusion peut être importante ou négligeable. Afin de mieux prendre en compte cet effet complexe de microstructure tridimensionnelle, le VCCTL sera utilisé pour recalculer une nouvelle valeur de coefficient de diffusion qui sera introduite dans le pas de temps suivant du calcul HYTEC. Ceci demande néanmoins d'améliorer le VCCTL à ce niveau puisque nous avons mis en évidence des incertitudes dans le calcul du coefficient de diffusion sur les pâtes avec ajout.

Ce travail de développement du couplage automatique entre le VCCTL et HYTEC s'insère dans un projet plus vaste appelé Open Digital Concrete (O.D.C.) initié à l'Ecole des Mines de Douai par le département Génie Civil et Environnemental et développé en partenariat avec le département Informatique et Automatique. Ce projet consiste à développer une plateforme au sein de laquelle collaborent plusieurs codes spécifiques au travers d'une approche modulaire qui la rend adaptative.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] *Norme NF 197-1* : Normalisation Française des Ciments, 2001.
- [2] J. W. Bullard. *User's Guide to the Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory Version 5*. NIST
- [3] J. van der Lee (1998) *Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS*, Technical Report Nr. LHM/RD/98/39, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- [4] J. van der Lee and L. De Windt (2002). *CHESS Tutorial and Cookbook*. Updated for version 3.0. Users Manual Nr. LHM/RD/02/13, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

### Chapitre 1

- [5] A.C Courault. *Simulation expérimentale des C-S-H dans des bétons modernes : étude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans des milieux complexes*. Université de Bourgogne, France, Thèse de Doctorat. 2000.
- [6] R. Barbarulo. *Comportement des matériaux cimentaires : actions des sulfates et de la température*, LMT-ENS de Cachan, France, Thèse de Doctorat. 2002.
- [7] J. Van Der Lee. *Common Thermodynamic Database Project*, 2004  
<http://ctdp.ensmp.fr/about.html>
- [8] D. Damidot, S.J. Barnett, D. Macphee and F.P. Glasser. *Investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25°C by thermodynamic calculation*. Advances in Cement Research 16, 69-76. 2004.
- [9] *Norme NF-196-1* : Normalisation Française des Ciments, 2006.
- [10] *Norme sur les essais de diffusion des ions chlorures*.

- [11] E. Guillon. *Durabilité des Matériaux Cimentaires, Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles*. LMT-ENS de Cachan, France, Thèse de Doctorat. 2004.

- [12] S. Kamali. *Comportement et simulation des matériaux cimentaires en environnements agressifs : lixiviation et température*. LMT-ENS de Cachan, France, Thèse de Doctorat. 2003.

### Chapitre 2

- [13] Coll. *La fabrication du ciment*. Livre. Ciments Français. Eyrolles. 1993.
- [14] J. W. Bullard. *User's Guide to the Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory. Version 4.0*, NIST, USA. 2004
- [15] D. P. Bentz. *CEMHYD3D : A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modelling Package. Version 2.0*, NISTIR 6485 NIST, USA. 2000.

- [16] P. Navi et C. Pignat. *Three-dimensional characterization of the pore structure of a simulated cement paste*. Cement and Concrete Research 29, 507-514. 1999.
- [17] G. Ye, K. Van Breugel and A. L. A. Fraaij. *Three-dimensional microstructure analysis of numerically simulated cementitious materials*. Cement and Concrete Research 33, 215-222. 2003.
- [18] D.P. Bentz. *Three-dimensional computer simulation of cement hydration and microstructure development*. Journal of the American Ceramic Society, 80(1):3–21, 1997.
- [19] D.P. Bentz and C.J. Haecker. *An argument for using coarse cements in high performance concretes*. Cement and Concrete Research, 29:615–618, 1999. Available at <http://ciks.cbt.nist.gov/#bentz/fineness/psdwater.html>.
- [20] D.P. Bentz, E.J. Garboczi, C.J. Haecker, and O.M. Jensen. *Effects of cement particle size distribution on performance properties of cement-based materials*. Cement and Concrete Research, 29:1663–1671, 1999. Available at <http://ciks.cbt.nist.gov/#garbocz/finetwo/paper2col.html>.
- [21] D.P. Bentz, O.M. Jensen, K.K. Hansen, J.F. Olesen, H. Stang, and C.J. Haecker. *Influence of cement particle size distribution on early age autogenous strains and stresses in cementbased materials*. Journal of the American Ceramic Society, 84(1):129–135, 2000. Available at <http://ciks.cbt.nist.gov/#bentz/finetwo/autopsd.html>.
- [22] D.P. Bentz, X. Feng, C.J. Haecker, and P.E. Stutzman. *Analysis of ccrl proficiency cements 135 and 136 using cemhyd3d*. NISTIR 6545, U.S. Department of Commerce, August 2000. Available at <http://ciks.cbt.nist.gov/bentz/cem135a136/cem135a136.html>.
- [23] D.P. Bentz and J.T. Conway. *Computer modeling of the replacement of ‘coarse’ cement particles by inert fillers in low w/c ratio concretes: Hydration and strength*. Cement and Concrete Research, 31:503–506, 2001. Available at <http://ciks.cbt.nist.gov/bentz/cemrepl/cemrepl.html>.
- [24] D.P. Bentz. *Modeling the Influence of Limestone Filler on Cement Hydration Using CEMHYD3D*. Cement and Concrete Composites. 28. 2006. 124-129.
- [25] Dale P. Bentz, Sébastien Remond. *Incorporation of Fly Ash into a 3-D Cement Hydration Microstructure Model*, NISTIR 6050, U.S. Department of Commerce, August 1997.
- [26] Dale P. Bentz. *A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Program. I. Hydration Rate, Heat of Hydration, and Chemical Shrinkage*, NISTIR 5756, U.S. Department of Commerce, November 1995 (available from National Technical Information Service).
- [27] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Livre, Thomas Telford, London, 1997.

- [28] Coll. *Lea's Chemistry of cement and concrete*. Livre, Arnold, London, 1998.
- [29] D. Damidot, F.P. Glasser, *Thermodynamic investigation of the  $\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$* , Adv. Cem. Res. 27. 129– 134. 1995.
- [30] Wolfgang Schwarz. *Novel Cement Matrices by Accelerated Hydration of the Ferrite Phase in Portland Cement via Chemical Activation: Kinetics and Cementitious Properties*. Advanced Cement Based Materials, 2, 189-200. 1995.
- [31] Erik P. Nielsen, Duncan Herfort, Mette R. Geiker. *Phase equilibria of hydrated Portland cement*. Cement and Concrete Research, 35, 109-115. 2005.
- [32] C. Famy, A. R. Brough, H. F. W. Taylor. *The C-S-H gel of Portland cement mortars: Part I. The interpretation of energy-dispersive X-ray microanalyses from scanning electron microscopy, with some observations on C-S-H, AFm and AFt phase compositions*. Cement and Concrete Research, 33 (9) : 1389-1398, 2003
- [33] C. Famy, K. L. Scrivener, A. K. Crumbie, *What causes differences of C-S-H gel grey levels in backscattered electron images?*. Cement and Concrete Research, 32 (9) : 1465-1471, 2002.
- [34] J. -I. Escalante-Garcia and J. H. Sharp. *The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements*. Cement and Concrete Composites, 26 (8) : 967-976, 2004.
- [35] I.G. Richardson. *The nature of the hydration products in hardened cement pastes*. Cement and Concrete Composites, 22 (2) : 97-113, 2000.
- [36] E.J. Garboczi, J.W. Bullard. *Shape analysis of a reference cement*. Cement and Concrete Research, 34 (10) : 1933-1937 (2004).
- [37] E. J. Garboczi. *Three-dimensional mathematical analysis of particle shape using X-ray tomography and spherical harmonics : Application to aggregates used in concrete*. Cement and Concrete Research, 32 (10) : 1621-1638, (2002).
- [38] J. M. Richardson, J. J. Biernacki, P. E. Stutzman, D. P. Bentz. *Stoichiometry of Slag Hydration with Calcium Hydroxide*. Journal of the American Ceramic Society, 85 (4) : 947-953, 2002.
- [39] J. J. Biernacki, J. M. Richardson, P. E. Stutzman, D. P. Bentz, *Kinetics of slag hydration in the presence of calcium hydroxide*. Journal of the American Ceramic Society, 85 (9) : 2261-2267, 2002.
- [40] Jacques Alexandre, Jean-Louis Sebileau, *Le laitier de haut fourneau, Elaboration, Traitements, Propriétés, Emploi*, Livre, C.T.P.L. Ed., 1988.
- [41] J. Phalippou. *Verres – Propriétés et applications*. Techniques de l'Ingénieur, traité

Sciences fondamentales, AF 3 601, 2001.

[42] J. Zarzycki., *Les verres et l'état vitreux*, Livre, Masson Ed., 1982.

[43] R. Kondo et S. Ueda, in 5<sup>th</sup> ISCC, vol. 2, p.203. 1969.

[44] Sylvain Murgier, *Etude par Résonance Magnétique Nucléaire de différents noyaux d'un liant à base de laitier de haut fourneau : application industrielle*, Thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2004.

[45] P. Fourcy. *Stabilisation / Solidification de REFIOM par une cendre volante de lit fluidisé : Performances et mécanismes de transfert*. Thèse de Doctorat. Université des sciences et technologies de Lille. 2000.

[46] A. Tassart. *Valorisation en génie civil de scories L.D. et de résidus calciques issus des centrales thermiques équipées de système de désulfuration*. Thèse de Doctorat. Université de l'Artois. 1998.

[47] C. Delsol. *Perspectives d'emploi en génie civil des cendres volantes de centrales thermiques équipées de systèmes de désulfuration primaire*. Thèse de Doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse. 1995.

[48] J. Blondin. *Caractérisation des sous-produits résultant de la combustion en lit fluidisé. Comparaison et discussion des modes opératoires appliqués*. Rapport interne CERCHAR. Convention CECA n°7220-ED/307. PRD /93//CC. 1993.

[49] N.C. Collier, J.H. Sharp, N.B. Milestone, J. Hill, I.H. Godfrey. *The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research, 38:737-744, 2008.

[50] R.F. Feldman. *Diffusion measurements in cement paste by water replacement using Propan-2-ol*. Cement and Concrete Research, 17:602-612, 1987.

[51] J. Duchesne, J. Marchand et M. Lajnef-Edwards. *Le mûrissement à l'eau de chaux des échantillons de béton en laboratoire est-il adapté au cas des bétons contenant des cendres volantes ?* Can. J. Civ. Eng. 27 : 1073-1081(2000).

[52] Software Note VCCTL-06. NIST.

[53] S. Kamali, D. Damidot. *Complément à la note VCCTL-06 du NIST concernant la méthodologie d'ajout d'un nouveau ciment dans la base de données du VCCTL V4 ; Application au ciment Calcia 305263*. Ecole des Mines de Douai. EDM/GC/VCCTL/n°3.

[54] Technical Note VCCTL-04. NIST.

[55] Technical Note VCCTL-01. NIST.

[56] C. N. Chao. *Etude sur l'hydratation des ciments composés CEM V, Application au comportement à long terme des bétons*. Thèse de Doctorat. Université de Bourgogne, UFR



des Sciences et Techniques. 2006.

[57] [www.surschiste.com](http://www.surschiste.com)

[58] E. J. Anthony, E. M. Bulewicz, K. Dudek, A. Kozak. *The long term behaviour of CFBC ash-water systems*. Waste Management 22 (2002) 99-111.

[59] D. Ferrand. *Cendres volantes, Lits Fluidisés Circulants, Charbons, Cortèges minéralogiques, traitement thermique et matériaux néoformés*. Thèse de Doctorat. Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc. 1998.

[60] P. A. Andreani. *Modélisation des propriétés complexes par composition de sous-ensembles : Application aux cendres volantes de lit fluidisé circulant*. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne. 2002.

[61] S. Wolfram, *Universality and Complexity in Cellular Automata*, Physica D n°10 (Janvier 1984), p. 1-35.

[62] P. Chaléat, D. Charnay. HTML et JavaScript. Best of Eyrolles. 2005.

[63] C. Delannoy. *Langage C*. Livre. Best of Eyrolles. 2002.

[64] L. De Windt, V. Lagneau et J. van der Lee. *Formation à l'outil de transport réactif HYTEC, Applications à la migration d'éléments chimiques dans les milieux poreux*. Rapport Technique. R070424VL, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France

[65] V. Lagneau. *R2D2 – Reactive Transport and Waterflow on an Odd Dimension 2 grid, Notice technique et vérification mise à jour pour la version 2.5*. Rapport technique. 2005. Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

[66] L. De Windt, J. van der Lee et J-M. Schmitt. *Modélisation en géochimie des eaux. Concepts et applications aux problèmes d'environnement*. Rev. Techn. Ing. (2005). Rapport CIG-LHM/RD/04/42.

[67] J. van der Lee, L. De Windt, V. Lagneau et P. Goblet. *Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC*. Computers & Geosciences 29 (2003) 265-275.

[68] K. A. Snyder. *The relationship between the formation factor and the diffusion coefficient of porous materials saturated with concentrated electrolytes : theoretical and experimental considerations*. Concrete and Science Engineering, Vol. 3, No. 12, 216-224, 2001.

[69] D. E. MacPhee, M. Atkins, F. P. Glasser. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII*. MRS Proc., 127, 1989.

[70] T. Matschei. *Thermodynamics of Cement Hydration*. Thèse de Doctorat. Université d'Aberdeen. Angleterre. 2007.

[71] D. L. Parkhurst, C.A.J. Appelo. *User's Guide to PHREEQC (Version 2)--A Computer*

*Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations.*

[http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/html/final.html](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/html/final.html).

[72] K. van Breugel. *Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I): Theory*. Cement and Concrete Research, Vol. 25, 1995, pp.319-331.

[73] K. van Breugel. *Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials : (II) applications*. Cement and Concrete Research, Vol. 25, 1995, pp.522-530.

[74] H. M. Jennings, S. K. Johnson. *Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 69, 1986, pp.790-795

[75] S. K. Johnson, H. M. Jennings. *Computer simulated hydration of a cement model*, Proceedings of the 10th CIB congress, International council for building research, studies, and documentation, Washington D.C., U.S.A., 1986, pp.2086-2095

[76] P. Navi, C. Pignat. *Simulation of cement hydration and the connectivity of the capillary pore space*. Advanced Cement Based Materials, Vol. 4, 1996, pp.58-67.

[77] C. Pignat. *Simulation numérique de l'hydratation du silicate tricalcique, caractérisation de la structure poreuse et de la perméabilité*. Thèse de Doctorat. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. 2003.

[78] C. Pignat, P. Navi, K. Scrivener. *Simulation of cement paste microstructure hydration, pore space characterization and permeability determination*. Materials and Structures, Vol. 38, 2005, pp.459-466.

[79] S. Bishnoi. *Vector Modelling of Hydrating Cement, Microstructure and Kinetics*. Thèse de Doctorat. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. 2008.

[80] E. Gallucci, H. Di Murro, D. Sorrentino, K. Scrivener, E. Lesniewska, C. Vernet. *Parameters Influencing the Microstructural Development of Cementitious Systems. A Model System Approach*. Proc. I.C.C.C., Montréal, 2007.

[81] V. Lagneau, A. Pipart, H. Catalette. *Reactive Transport Modelling of CO<sub>2</sub> Sequestration in Deep Saline Aquifers*. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 60 (2005), No. 2, pp. 231–247.

[82] M. W. Saaltink, F. Batlle, C. Ayora, J. Carrera, S. Olivella. *RETRASO, a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media*. Geologica Acta, Vol.2, N°3, 2004, 235-251.

- [83] G. Hammond, P. Lichtner, C. Lu. *Subsurface Multiphase Flow and Multicomponent Reactive Transport Modeling using High-Performance Computing*. Journal of Physics: Conference Series 78 (2007) 012025.
- [84] D. P. Bentz. *Cement hydration : building bridges and dams at the microstructure level*. Materials and Structures (2007) 40:397-404.
- [85] B. Lothenbach. *Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration of Portland cement*. Proceedings International RILEM Symposium on Concrete Modelling – CONMOD’08. 2008. Delft, The Netherlands. 393-400.
- [86] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F. P. Glasser. *Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement*. Cement and Concrete Research. 38 (1). 2008. 1-18.
- [87] J. van der Lee, L. De Windt, V. Lagneau. *Application of reactive transport models in cement based porous media*. Proceedings International RILEM Symposium on Concrete Modelling – CONMOD’08. 2008. Delft, The Netherlands. 463-470.
- [88] S. Caré. *Effect of temperature on porosity and chloride diffusion in cement pastes*. Construction and Building Materials. 22(7). 2008. 1560-1573.
- [89] H. T. Cao, L. Bucea, A. Ray et S. Yozghatlian. *The Effect of Cement Composition and pH of Environment on Sulfate Resistance of Portland Cements and Blended Cements*. Cement and Concrete Composites. 19(2). 1997. 161-171.
- [90] S. Kamali, M. Moranville, et S. Leclercq. *Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes : Experiments and modelling*. Cement and Concrete Research. 38(4). 2008. 575-585.
- [91] H. Y. Moon, H. S. Kim et D. S. Choi. *Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes*. Construction and Building Materials. 20(9). 2006. 725-732.
- [92] V. S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudoin et A. H. Delgado. *Handbook of thermal analysis of construction materials*. Livre. William Andrew Publishing Ed. 2003.
- [93] J. von Neumann. *The theory of self-reproducing automata*. Livre. Presses de l’Université de l’Illinois, Etats-Unis, 1966.
- [94] K. Luke et F. P. Glasser. *Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cement*. Cement and Concrete Research. 17. 1987. 273-282.
- [95] T.C. Powers. 4th ISCC, Vol. 2, p.577, 1962.
- [96] W. Chen, H. J. H. Brouwers. *The hydration of slag, part 1 : reaction models for alkali activated slag*. Journal of Materials Science. 42. 2007. 428-443.

- [97] W. Chen, H. J. H. Brouwers. *The hydration of slag, part 2 : reaction models for blended cement*. Journal of Materials Science. 42. 2007. 444-464.
- [98] J. W. Bullard, E. Garboczi. *A model investigation of the influence of particule shape on Portland cement hydration*. Cement and Concrete Research. 36(6). 2006. 1007-1015.
- [99] G. W. Scherer. *Stress from crystallization of salt*. Cement and Concrete Research. 34(9). 2004. 1613-1624.
- [100] W. Chen, H. J. H. Brouwers, Z. H. Shui. *Three-dimensional computer modeling of slag cement hydration*. Journal of Materials Science. 42. 2007. 9595-9610.
- [101] M. Codina. *Les bétons bas pH – Formulation, caractérisation et étude à long terme*. Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées. Toulouse. 2007.
- [102] I. G. Richardson, G. W. Groves. *Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag*. Journal of Materials Science. 27. 1992. 6204-6212.
- [103] I. G. Richardson. *The calcium silicate hydrates*. Cement and Concrete Research. 38(2). 2008. 137-158.
- [104] C. Girodet. *Endommagement des mortiers sous sollicitations thermo-mécaniques – Influence des caractéristiques des matériaux sur la résistance au gel interne des bétons*. Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées. Lyon. 1996.
- [105] Norme ASTM C 1202-97. *Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete Ability to Resist Chloride Ion Penetration*.
- [106] H. Friedmann, O. Amiri, A. Aït-Mokhtar, P. Dumargue. *A direct method for determining chloride diffusion coefficient by using migration test*. Cement and Concrete Research. 34. 2004. 1967-1973.

## ANNEXES

### 1.1 Matériels et méthodes

Dans cette partie on s'intéresse aux divers protocoles expérimentaux employés durant la thèse.

#### 1.1.1 Réalisation de liants incorporant les ajouts

L'opération de base permettant de réaliser toutes les autres expériences a été la phase de préparation des ciments issus du mélange entre le CEM I retenu et chacun des deux ajouts. N'ayant pas trouvé de protocole de mélange spécifique dans la littérature nous avons adopté une méthode arbitraire de mélange. Le ciment et les ajouts ne présentant pas de grosses différences de granulométries, aucune précaution spécifique ne nous semblait nécessaire à prendre en compte. Pour réaliser le mélange à sec, on utilise un malaxeur de type Hobart qui sert à confectionner les mortiers pour les essais mécaniques selon la norme NF-196-1 [9].

Le protocole suivi est le suivant :

- On introduit 1000g de ciment (ajout + CEM I) dans le récipient du malaxeur.
- Les quantités d'ajout et de CEM I introduites sont pesées sur une balance de précision 0.1g.
- Le bol est ensuite replacé sur le malaxeur et la séquence suivante est alors observée pour réaliser le mélange :
  - Malaxage : 3 minutes
  - Raclage de cuve : 30 secondes
  - Malaxage : 3 minutes
  - Raclage de cuve : 30 secondes
  - Malaxage : 4 minutes
  - Raclage de cuve : 30 secondes
  - Malaxage : 5 minutes
  - Raclage de cuve : 30 secondes

- Vitesse utilisée pour les séquences de malaxage 65 tours/min.  
On utilise une vitesse relativement lente afin d'éviter la dispersion du ciment.
- Le raclage s'effectue avec la pale du malaxeur.

Le ciment ainsi constitué est ensuite transféré et conservé dans une boîte hermétique.

### **1.1.2 Pâtes de ciment confectionnées pour l'étude**

Les pâtes de ciment sont préparées dans le but d'être utilisées pour les expériences de MEB, DRX et ATG. Comme pour le protocole de mélange à sec entre les ajouts et le CEM I, le protocole suivi pour la préparation des pâtes de ciment n'est pas standardisé. C'est le même protocole que celui suivi par S. Kamali pour la préparation de ses échantillons. Pour réaliser les mélanges, on utilise un malaxeur de type Hobart de petite capacité. Les pâtes confectionnées ont un rapport  $E/C = 0.5$ .

Le protocole suivi est le suivant :

- On place la cuve du malaxeur sur une balance de précision 0.1g
- On introduit 55g d'eau dans la cuve.
- On ajoute ensuite 110g du ciment (mélange ou CEM I) dans la cuve.
- La cuve est ensuite replacée sur le malaxeur et la séquence suivante est alors observée pour réaliser le mélange :
  - 1 min de malaxage à petite vitesse.
  - 2 min de malaxage à grande vitesse.
  - Raclage de la cuve avec la pale du malaxeur durant 30 sec.
  - 1 min de malaxage à grande vitesse.

Une fois le mélange effectué, la pâte de ciment est coulée séquentiellement dans des tubes à ICP dont le diamètre est d'environ 1 cm. Les tubes sont ensuite soumis tous ensemble à une agitation à la table vibrante durant 30 sec.

Les tubes sont refermés hermétiquement et placés dans une salle climatisée à 21°C. 24 h après le moulage, 10 à 20 gouttes d'eau distillée sont ajoutées dans le tube après d'éviter l'auto-dessiccation et de maintenir la pâte dans des conditions saturées.

### 1.1.3 Protocole relatif aux analyses MEB et DRX

#### Arrêt de l'hydratation

Cette partie du traitement des échantillons ne concerne que les pâtes de ciment. L'arrêt de l'hydratation consiste à enlever de la pâte de ciment l'eau non liée. Cette eau servant de milieu réactionnel aussi bien que de réactif pour la formation des hydrates, la réaction d'hydratation ne peut se poursuivre.

Il existe plusieurs techniques permettant d'éliminer l'eau non liée de la pâte de ciment. N.C. Collier et al. [49] ont mené une étude visant à comparer les différentes techniques d'extraction de l'eau non liée des pâtes de ciment. Cette étude porte sur l'effet produit par chaque technique sur la composition et la microstructure de la pâte de ciment. L'étude porte à la fois sur du ciment Portland pur et sur des ciments composés. Les conclusions de l'étude montrent que les différentes méthodes se valent mais celle qui affecte le moins la microstructure est le remplacement par solvant, le solvant utilisé étant l'acétone. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'est pas adaptée pour les dosages de la Portlandite à cause des réactions éventuelles de cette dernière avec le solvant. C'est pour cela que cette méthode n'est pas utilisée pour les dosages de la Portlandite par ATG. Les analyses auxquelles sont destinées les échantillons étant de nature essentiellement qualitatives, on a choisi d'utiliser cette technique de remplacement de l'eau liée par solvant.

Pour le choix du solvant, on a utilisé les résultats d'une autre étude. Feldman [50] a montré que le méthanol interagissait avec la pâte de ciment en pénétrant dans les C-S-H alors qu'il n'y avait pas d'interaction entre l'isopropanol et la pâte de ciment. Ceci en mesurant les changements de masse et de longueur de particules de pâtes de ciment plongées dans du méthanol et de l'isopropanol. Nous avons donc choisi d'utiliser de l'isopropanol.

La méthode suivie pour stopper l'hydratation à l'aide de l'isopropanol est inspirée de celle utilisée par Collier et al. [49] :

- Les pâtes de ciment conservées dans des tubes sont tout d'abord découpées en disques de 4 mm d'épaisseur environ.

- Une dizaine de ces disques sont disposés au fond d'un erlenmeyer fermé contenant 125 ml d'isopropanol durant 7 jours à 21°C.
- Les disques sont ensuite sortis de l'isopropanol et placés durant 24 heures dans un dessiccateur maintenu sous vide non poussé afin d'évaporer l'isopropanol. Ceci toujours à 21°C.
- En attendant un traitement spécifique, les disques sont conservés dans un dessiccateur à pression atmosphérique à 21°C.

#### Remarque :

Afin de vérifier le bon fonctionnement de l'arrêt de l'hydratation par immersion dans l'isopropanol, on a comparé les résultats obtenus avec une autre méthode de stoppage de l'hydratation par rinçage à l'acétone puis à l'éther sur du matériau réduit en poudre. La comparaison a été faite par dosage de la Portlandite dans la pâte de ciment stoppée à 2 jours par ATD-ATG. Les résultats obtenus sont identiques pour les deux techniques.

#### Préparation spécifique aux analyses

Pour la DRX, on broie manuellement les disques de pâte de ciment dont l'hydratation a été stoppée. Le broyage est réalisé à l'aide d'un mortier et pilon en agate durant 5 min.

Pour le MEB, ce sont des surfaces polies d'échantillons qui sont analysés. Pour ce faire, les échantillons sont préparés comme suit :

- Les échantillons (poudre anhydre ou disques de pâte de ciment) sont inclus sous vide dans de la résine Araldite 2020 au moyen de moules en silicone cylindriques d'environ 10 ml.
- Une fois la résine sèche, on passe à la phase de polissage :
  - Les échantillons sont tout d'abord polis sur une polisseuse à disque manuelle :
    - Vitesse de rotation : 15 tours/min
    - Les échantillons subissent une série séquentielle de polissage sur des disques présentant des grains de plus en plus fins. La série de disques utilisés dans l'ordre est la suivante :
      - 500 grains/cm<sup>2</sup>
      - 1200 grains/cm<sup>2</sup>



- 2400 grains/cm<sup>2</sup>
- 4000 grains/cm<sup>2</sup>
- Les disques sont recouverts d'éthanol pour le polissage. On n'utilise pas d'eau afin de ne pas agir sur les échantillons.
- Pour chaque disque, la méthode de polissage est la suivante. L'échantillon est laissé dans une direction durant 10 sec puis on effectue un quart de tour dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Ceci jusqu'à avoir fait 3 tours complets.
- Entre deux types de disque, la surface à polir de l'échantillon est nettoyée à l'éthanol avec un coton.
- Après le polissage avec le dernier disque, l'échantillon est plongé dans l'éthanol et mis au bain à ultrason durant 30 sec.
- Les échantillons sont ensuite polis à la pâte diamantée déposée sur des draps de coton sur une polisseuse automatique :
  - Vitesse de rotation 100 tours/min.
  - Cycle de 2min30s pour chaque échantillon
  - Un poids de 1 kg est appliqué sur chaque échantillon
  - Les échantillons subissent une série séquentielle de polissage sur des draps recouverts de pâte diamantée de granulométrie de plus en plus fine. L'ordre de passage est le suivant pour la granulométrie :
    - 6 µm
    - 3 µm
    - 1 µm
    - 0.5 µm
    - 0.25 µm
  - Entre deux granulométries différentes de polissage, les échantillons sont nettoyés :
    - A l'éthanol avec un coton.
    - Plongés dans l'éthanol et mis 30 sec. au bain à ultrasons.
- Les échantillons sont enfin recouverts de carbone dans un métalliseur.

#### Analyse des échantillons :

Les analyses DRX sont effectuées sur un appareil D8 Advance Brüker avec anticathode au Cobalt. La longueur d'onde est de 1.78897 Å. L'intensité est de 40 mA et la tension de 40 kV.

Les analyses MEB sont effectuées avec un appareil Hitachi S-4300 SE/N.

#### **1.1.4 Protocole relatif aux analyses ATG**

Les pâtes de ciment destinées à l'analyse ATG sont analysés immédiatement une fois l'échéance souhaitée atteinte :

- Les pâtes de ciment conservées dans des tubes sont tout d'abord découpées en disques de 5 mm d'épaisseur environ.
- Chaque disque est ensuite broyé à la main durant 5 min avec un mortier et un pilon en agate.
- La poudre obtenue est ensuite directement introduite dans l'appareil destiné à effectuer l'analyse ATG.
- La quantité introduite est d'environ 1 g pour chaque analyse.

Ce choix de protocole minimisant les traitements et la conservation est sensé minimiser les perturbations pouvant intervenir sur la composition de la pâte de ciment.

L'appareil utilisé pour les analyses est un NETZSCH STA 409 avec les conditions expérimentales suivantes :

- Creuset en alumine pour recevoir l'échantillon
- L'échantillon est maintenu durant toute l'analyse sous un flux d'Argon avec un débit de 75 ml/min
- La programmation en température suivie est :
  - Dynamique : 20 → 105°C : 2°C/min
  - Statique : 105°C : 1 h 15 min
  - Dynamique : 105 → 1200°C : 3°C/min

#### **1.1.5 Protocole relatif aux essais mécaniques**

La méthodologie employée pour effectuer les essais mécaniques suit la norme NF-196-1 [9]. On ne détaillera donc pas la méthodologie. Au niveau de la méthodologie, une

modification a toutefois été employée pour la conservation des éprouvettes de mortier 4x4x16. La norme préconise la conservation des éprouvettes en eau ou dans une atmosphère saturée d'humidité. Pour des raisons pratiques, le choix de la conservation en eau a été effectué car il est plus difficile d'éviter la dessiccation lors de la conservation en atmosphère saturée d'humidité. Dans une étude, J. Duchesne et al. [51] ont étudié l'influence des conditions de mûrissement d'éprouvettes de bétons contenant des cendres sur leur propriétés et notamment les propriétés mécaniques. Ils ont montré qu'une conservation en eau et même en solution d'eau de chaux saturée n'était pas satisfaisante car ceci diminuait le pH de la solution interstitielle du béton et ne permettait pas aux cendres de s'hydrater de manière optimale. Les meilleures propriétés (pour une conservation en eau) ont été obtenues avec une solution d'eau de chaux saturée additionnée de KOH et de NaOH de manière à reproduire la concentration de ces deux alcalins dans la solution interstitielle du béton. A la lumière de ces résultats nous avons choisi de conserver les éprouvettes dans une solution de KOH de concentration 18.82 g/l. Cette concentration est sensé reproduire la concentration interstitielle en potassium du ciment CEM I choisi pour l'étude.

Les essais mécaniques ont été réalisés sur une presse Instron 4206 de 150 kN. Pour les essais de flexion, on travaille en charge imposée à 3 kN/min. Pour les essais de compression, on travaille en charge imposée à 144 kN/min